

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**

**Departamento de Ingeniería Química**



**SÍNTESIS DE HIDROTALCITAS Y MATERIALES  
DERIVADOS:  
APLICACIÓN EN CATÁLISIS BÁSICA**

**MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE  
DOCTOR POR**

**María de los Ángeles Ocaña Zarceño**

**Bajo la dirección de los Doctores:**

**María Dolores Romero Díaz  
José Antonio Calles Martín**

**Madrid, 2005**

**ISBN: 84-669-2842-1**

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS  
Departamento de Ingeniería Química**



**SÍNTESIS DE HIDROTALCITAS  
Y MATERIALES DERIVADOS:  
APLICACIÓN EN CATÁLISIS BÁSICA**

**TESIS DOCTORAL**

**M. de los ÁNGELES OCAÑA ZARCEÑO**

**Madrid, 2005**



D<sup>a</sup>. MARÍA DOLORES ROMERO DÍAZ, profesora titular del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Complutense de Madrid y D. JOSE ANTONIO CALLES MARTÍN, profesor titular del Departamento de Tecnología Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos,

CERTIFICAN:

Que el presente trabajo de investigación titulado: "Síntesis de hidrotalcitas y materiales derivados: aplicación en catálisis básica" constituye la memoria que presenta la ingeniera D<sup>a</sup>. M. de los Ángeles Ocaña Zarceño para aspirar al grado de *Doctor en Ingeniería Química* y ha sido realizada en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Complutense de Madrid bajo nuestra dirección.

Y para que conste, firmamos el presente certificado en Madrid, a veintiséis de abril de dos mil cinco.

Fdo. M<sup>a</sup> Dolores Romero Díaz

Fdo. Jose Antonio Calles Martin



<b>1. RESUMEN</b>	<b>1</b>
<b>2. INTRODUCCIÓN</b>	<b>4</b>
2.1 Química fina	4
2.1.1 Medidas medioambientales en los procesos de química fina	7
2.1.2 Presente y futuro de la industria química	10
2.2 Catálisis	11
2.2.1 Catálisis heterogénea	12
2.3 Las arcillas	15
2.3.1 Arcillas aniónicas	16
2.3.2 Arcillas catiónicas	19
2.3.3 Arcillas pilareadas	20
2.4 Hidrotalcita	21
2.4.1 Características y propiedades	22
2.4.2 Síntesis	26
2.4.3 Descomposición térmica y efecto memoria	27
2.4.4 Basicidad	28
2.4.5 Aplicaciones de las hidrotalcitas y de los materiales derivados	29
2.5 Óxidos mixtos	30
2.6 Ensayos catalíticos en la determinación de la actividad catalítica	33
2.7 Procesos de química fina	34
2.7.1 Epoxidación	34
2.7.2 Reacciones de condensación	37
2.8 Objeto y alcance de la presente investigación	41
<b>3. INSTALACIONES EXPERIMENTALES</b>	<b>43</b>
3.1 Síntesis de materiales	43
3.2 Reacciones en fase gas	44
3.3 Reacciones en fase líquida	45
3.3.1 Reacciones de epoxidación de olefinas	45
3.3.2 Reacciones de condensación	46
<b>4. MATERIALES, PROCEDIMIENTOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN</b>	<b>49</b>
4.1 Materiales	49
4.1.1 Síntesis de materiales tipo hidrotalcita	49
4.1.2 Ensayo catalítico: descomposición de isopropanol	49
4.1.3 Reacción de epoxidación de olefinas	50
4.1.4 Reacciones de condensación	50
4.1.5 Otros materiales	51
4.1.6 Materiales empleados en las técnicas analíticas	51
4.2 Procedimientos experimentales	52
4.2.1 Síntesis de materiales derivados de la hidrotalcita	52
4.2.2 Ensayo catalítico: descomposición de isopropanol	71
4.2.3 Reacción de epoxidación de olefinas	72
4.2.4 Reacciones de condensación	74
4.3 Técnicas de caracterización	75
4.3.1 Teoría de la técnica de espectroscopía de difracción de rayos X	75
4.3.2 Espectroscopía de fluorescencia de rayos X	76
4.3.3 Métodos térmicos	76
4.3.4 Espectroscopía de absorción en el infrarrojo	77
4.3.5 Análisis elemental	78
4.3.6 Isotermas de N <sub>2</sub> a 77K	78
4.3.7 Microscopía electrónica	80
4.3.8 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de <sup>27</sup> Al	81
4.3.9 Desorción térmica programada	82
<b>5. RESULTADOS EXPERIMENTALES</b>	<b>69</b>
5.1 Síntesis de materiales tipo hidrotalcita	70

5.1.1 Método de síntesis.....	70
5.1.2 Condiciones de operación de la síntesis de hidrotalcitas .....	70
5.1.3 Estudio de la relación Mg/Al y cantidad de agente precipitante.....	70
5.1.4 Síntesis de materiales tipo hidrotalcita con diferentes cationes.....	71
5.2 Ensayo catalítico: descomposición de 2-propanol.....	71
5.2.1 Experimentos previos .....	71
5.2.2 Influencia de la relación Mg/Al en los materiales derivados de la hidrotalcita .....	71
5.2.3 Temperatura de calcinación del catalizador .....	71
5.2.4 Materiales derivados de la hidrotalcita con diferentes cationes .....	71
5.2.5 Otros materiales .....	71
5.3 Epoxidación de ciclohexeno .....	71
5.3.1 Método de epoxidación.....	71
5.3.2 Naturaleza de la olefina.....	72
5.3.3 Temperatura de reacción.....	72
5.3.4 Influencia de la relación Mg/Al de los materiales tipo hidrotalcita .....	72
5.3.5 Epoxidación con materiales tipo hidrotalcita con diferentes cationes.....	72
5.3.6 Temperatura de calcinación del catalizador .....	72
5.3.7 Influencia de la naturaleza del agente activante.....	72
5.3.8 Influencia de la naturaleza del disolvente en la epoxidación de ciclohexeno.....	73
5.3.9 Estudio cinético de la epoxidación de ciclohexeno.....	73
5.3.10 Optimización del sistema de epoxidación de ciclohexeno .....	74
5.3.11 Reutilización del sólido tipo hidrotalcita.....	74
5.3.12 Disolventes: etanol-agua .....	74
5.3.13 Otros materiales.....	74
5.4 Reacciones de condensación.....	75
5.4.1 Condensación de Knoevenagel .....	75
5.4.2 Condensación aldólica benzaldehído y acetofenona.....	75
<b>6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....</b>	<b>133</b>
6.1 Síntesis de materiales tipo hidrotalcita .....	133
6.1.1 Estructura y propiedades de los materiales tipo hidrotalcita .....	133
6.1.2 Método de síntesis.....	142
6.1.3 Condiciones de operación de la síntesis de hidrotalcitas .....	150
6.1.4 Estudio de la relación Mg/Al y de la cantidad de agente precipitante .....	156
6.1.5 Síntesis de materiales tipo hidrotalcita con diferentes cationes.....	162
6.2 Tratamiento térmico de materiales tipo hidrotalcita.....	176
6.2.1 Materiales tipo hidrotalcita Mg-Al.....	176
6.2.2 Materiales tipo hidrotalcita Ni-Al .....	186
6.2.3 Materiales tipo hidrotalcita Co-Al .....	189
6.3 Ensayo catalítico: descomposición de 2-propanol.....	193
6.3.1 Experimentos previos .....	196
6.3.2 Influencia de la relación Mg/Al en los materiales derivados de la hidrotalcita .....	196
6.3.3 Temperatura de calcinación del catalizador .....	197
6.3.4 Materiales derivados de la hidrotalcita con diferentes cationes .....	197
6.4 Epoxidación de ciclohexeno .....	200
6.4.1 Método de epoxidación.....	200
6.4.2 Naturaleza de la olefina.....	201
6.4.3 Temperatura de reacción.....	202
6.4.4 Relación Mg/Al de los materiales tipo hidrotalcita y cantidad de agente precipitante .....	203
6.4.5 Epoxidación con materiales tipo hidrotalcita con diferentes cationes.....	207
6.4.6 Temperatura de calcinación del catalizador .....	208
6.4.7 Influencia de la naturaleza del agente activante.....	209
6.4.8 Influencia de la naturaleza del disolvente en la epoxidación de ciclohexeno.....	215
6.4.9 Estudio cinético de la epoxidación de ciclohexeno.....	220
6.4.10 Reutilización del catalizador tipo hidrotalcita .....	238
6.4.11 Optimización del sistema de epoxidación de ciclohexeno .....	243
6.4.12 Disolventes: etanol - agua .....	244
6.4.13 Otros materiales.....	245
6.4.14 Simulación con Aspen .....	248
6.5 Reacciones de condensación.....	249
6.5.1 Condensación de Knoevenagel .....	249
6.5.2 Condensación aldólica .....	251
<b>7. CONCLUSIONES .....</b>	<b>253</b>

7.1 Síntesis de materiales tipo hidrotalcita .....	253
7.2 Ensayo catalítico: descomposición de isopropanol .....	254
7.3 Epoxidación de ciclohexeno .....	254
7.4 Reacciones de condensación .....	255
<b>8. RECOMENDACIONES .....</b>	<b>257</b>
<b>9. APÉNDICE .....</b>	<b>259</b>
9.1 Síntesis de hidrotalcitas .....	259
9.1.1 Análisis por fluorescencia de rayos X .....	259
9.1.2 Cálculo de un experimento completo de síntesis .....	260
9.1.3 Cálculo del pH de síntesis .....	260
9.1.4 Patrones de difracción de rayos X .....	262
9.2 Reacciones en fase gas .....	265
9.2.1 Análisis cromatográfico de los productos de reacción en fase gas .....	265
9.2.2 Cálculo de un experimento completo de una reacción en fase gas .....	268
9.3 Reacciones en fase líquida .....	269
9.3.1 Análisis cromatográfico en reacciones de epoxidación de olefinas .....	269
9.3.2 Análisis cromatográfico en reacciones de condensación de Knoevenagel .....	273
9.3.3 Análisis cromatográfico de los productos de la reacción de condensación aldólica .....	274
9.3.4 Análisis por ultravioleta del peróxido de hidrógeno en la reacción de epoxidación de olefinas .....	275
9.3.5 Cálculo de un experimento completo en una reacción en fase líquida .....	276
<b>10. BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>277</b>

# 1

## Resumen

---

La catálisis heterogénea básica es un área de investigación en desarrollo ya que sus estudios comenzaron en 1995 por Pines en un intento de reemplazar las bases homogéneas utilizadas hasta el momento, como el hidróxido o el etóxido sódico con una gran carga contaminante, por sólidos con propiedades básicas. Esta catálisis ofrece otra ventaja muy importante que es la posibilidad de recuperar el catalizador y por lo tanto el disolvente del medio de reacción.



## 1. Resumen

Los productos de la química fina se obtienen generalmente por transformaciones químicas y biológicas que requieren de pasos elaborados de aislamiento y purificación. Tradicionalmente, los productos de la química fina y de especialidades se sintetizan sin catalizador siendo esta la razón por la que se generan un gran número de productos no deseados.

Los catalizadores pueden contribuir de dos maneras en la síntesis de productos de química fina. La primera, mejorando el proceso de producción y la segunda, eliminando o transformando subproductos no deseados y/o tóxicos. En cuanto a la mejora del proceso, los catalizadores permiten una producción más limpia con el medioambiente y a menudo más barata ya que reemplazan los reactivos tóxicos o problemáticos.

La catálisis heterogénea básica es un área de investigación en desarrollo ya que se ha comenzado a estudiar recientemente en 1995 por Pines en un intento de reemplazar las bases homogéneas utilizadas hasta el momento como el hidróxido o el etóxido sódico con una gran carga contaminante por catalizadores heterogéneos con propiedades básicas. Estos catalizadores ofrecen la ventaja de la posibilidad de recuperar el catalizador y el disolvente del medio de reacción.

Las hidrotalcitas de fórmula  $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2 (A^{n-})_{n/x}] \cdot m H_2O$ , son arcillas aniónicas que se encuentran en la naturaleza pero que también es posible sintetizar de una manera económica y sencilla. Son materiales laminares de estructura semejante al hidróxido de magnesio, en los cuales se han sustituido parte de los cationes  $Mg^{2+}$  por cationes trivalentes  $Al^{3+}$ , lo que genera un exceso de carga que debe ser compensado por la incorporación de aniones y agua en el espacio interlaminar. De manera general los aniones interlaminares suelen ser carbonatos, pero también son posibles otros.

Existen numerosos procedimientos para la síntesis de hidrotalcitas, aunque el más empleado es la coprecipitación. Este método consiste en la adición de dos disoluciones, una de ellas contiene los precursores catiónicos del catalizador y la otra el agente precipitante (hidróxido sódico) junto con un compuesto que contenga el anión interlaminar. En este trabajo se han comparado dos métodos de síntesis, cuya principal diferencia estriba en la naturaleza del anión interlaminar, en un caso nitratos y en el otro cloruros. Tras la determinación de las principales propiedades de los sólidos sintetizados se seleccionó el método que utiliza nitratos como precursores de los cationes correspondientes. El estudio de la influencia de las variables más significativas en la síntesis de estos sólidos (velocidad de agitación, tiempo de envejecimiento y orden de adición de las disoluciones de precipitación) permitió establecer las condiciones más adecuadas para la síntesis. Las condiciones seleccionadas para el desarrollo de este trabajo, fueron una velocidad de 300 r.p.m., 18 horas de envejecimiento y la adición de la disolución de cationes sobre la disolución del agente precipitante.

La relación catión divalente a catión trivalente ( $M^{2+}/M^{3+}$ ) tiene gran influencia sobre las propiedades catalíticas del sólido, y por ello se ha llevado a cabo un estudio de esta relación en el intervalo 1 a 3 realizándose ensayos con diferente cantidad de agente precipitante para conseguir aumentar esta relación hasta 4.

Dada la aplicación catalítica de estos sólidos se realizó la síntesis de materiales con diferentes cationes divalentes con sustitución total del Mg por cationes divalentes: Cu, Ni, Zn, Mn, Ba, Fe, Co y Ca, un catión monovalente  $NH_4$  así como la sustitución completa de Al por Cr para obtener un sólido Mg-Cr. Se determinaron las propiedades

físico-químicas y catalíticas de todos los sólidos sintetizados mediante las técnicas de difracción y fluorescencia de rayos X, espectroscopia infrarroja, isothermas de adsorción de nitrógeno a 77K, microscopía electrónica de barrido y de transmisión, análisis termogravimétrico y desorción térmica programada de CO<sub>2</sub>, mediante la cual pudieron determinarse las propiedades básicas de estos sólidos.

La calcinación de estos materiales conduce a una mezcla de óxidos de los cationes involucrados en la síntesis, de interesantes propiedades físico-químicas y catalíticas al obtenerse una buena dispersión metálica en los mismos. Por ello resulta de gran interés el estudio del tratamiento térmico de las hidrotalcitas obtenidas.

Así, se llevó a cabo un estudio completo de la descomposición térmica de los materiales tipo hidrotalcita sintetizados (Mg-Al, Ni-Al y Co-Al) en función de su temperatura de calcinación completando el análisis de caracterización anterior con otras técnicas como la difracción de rayos X de alta temperatura, espectroscopia de reflectancia difusa de alta temperatura y resonancia magnética de <sup>27</sup>Al. Los sólidos presentaron un comportamiento estructural y textural diferente a cada temperatura y del entorno de coordinación del aluminio.

La actividad catalítica de estos materiales se ha determinado mediante un ensayo catalítico que consiste en la descomposición de isopropanol. Esta reacción ha sido ampliamente utilizada para analizar las propiedades ácido-báse de los óxidos, ya que en presencia de catalizadores básicos el isopropanol se deshidrogena para formar la acetona y en presencia de sólidos ácidos, se deshidrata hasta propileno. Esta reacción se llevó a cabo en fase gas con nitrógeno, a presión atmosférica, temperatura igual a 350°C, relación N<sub>2</sub>/isopropanol = 2,2 y una velocidad espacial W/F = 0,087 mol<sub>isopropanol</sub>·(g<sub>catalizador</sub>·h)<sup>-1</sup>.

En la descomposición de isopropanol se llevó a cabo un estudio de las propiedades básicas de los sólidos en función de la relación Mg/Al en función en el intervalo 1 a 4 y de la temperatura de calcinación en el intervalo 350-650°C para los materiales Mg-Al, observándose que los materiales que poseen las mejores propiedades básicas poseían una relación Mg-Al final de 1,2 calcinados a una temperatura de 350°C. A continuación se amplió el estudio al resto de sólidos obtenidos con diferentes cationes y se comparó con los óxidos de magnesio y aluminio, resultando el siguiente orden creciente en cuanto a su actividad catalítica básica: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < Mg-Al < Ca-Al < MgO < Co-Al < Ba-Al < Fe-Al < Mn-Al < Cu-Al < Mg-Cr < Ni-Al < Zn-Al.

Los catalizadores sintetizados se aplicaron en algunos procesos de química fina de interés, tales como la epoxidación de olefinas y reacciones de condensación.

La epoxidación de olefinas es una reacción de gran interés debido a la gran reactividad de los epóxidos para formar múltiples compuestos, lo que los convierte en uno de los principales intermedios en las síntesis químicas.

Se llevó a cabo un estudio completo de la epoxidación de olefinas utilizando los catalizadores tipo hidrotalcita sintetizados eligiéndose el método descrito por Yamaguchi en 1998 que utiliza materiales derivados de la hidrotalcita como catalizador, peróxido de hidrógeno como oxidante y un agente activante del peróxido de hidrógeno.

Se seleccionó el ciclohexeno como olefina modelo, tras comparar su actividad con el 1-octeno y se determinó la influencia de la temperatura de reacción en la epoxidación de ciclohexeno en el intervalo 28-80°C. El proceso de epoxidación sigue la ley de Arrhenius y se seleccionó una temperatura de 60°C para el estudio posterior.

En cuanto a los materiales Mg-Al, se observó que existe una influencia clara de la relación Mg/Al sobre el rendimiento en la epoxidación, tal y como se determinó para la descomposición de isopropanol. En la epoxidación de ciclohexeno existe un máximo de actividad para la relación Mg/Al de 3, que se evaluó mediante la conversión de ciclohexeno, del benzonitrilo y del peróxido de hidrógeno.

Se llevó a cabo así mismo la epoxidación de ciclohexeno con los materiales tipo hidrotalcita de composición Co-Al y Ni-Al, observándose que estos sólidos descomponen preferentemente el peróxido de hidrógeno sin conversión apreciable de la olefina.

Con los materiales tipo hidrotalcita que condujeron a buenos resultados en la epoxidación de ciclohexeno, se realizó un estudio de la temperatura de calcinación en el intervalo 140-650°C, con el fin de confirmar el estudio del tratamiento térmico realizado. Los resultados obtenidos demostraron que un aumento en la temperatura de calcinación supone un incremento en la actividad del catalizador hasta los 550°C, temperatura por encima de la cual no se observan mejores resultados en la epoxidación de ciclohexeno.

El medio de reacción influye de manera notable en el rendimiento en la epoxidación, de modo que se realizó un estudio sobre los agentes activantes en la reacción. Se ensayaron diferentes nitrilos: acetonitrilo, benzonitrilo e isobutironitrilo y sus correspondientes amidas. Se obtuvieron rendimientos inferiores para las reacciones que utilizaban amidas. Respecto a los nitrilos el orden creciente en la actividad fue isobutironitrilo < acetonitrilo < benzonitrilo.

La elección del disolvente es fundamental en una reacción en fase líquida. Dada la naturaleza de los compuestos que forman el sistema de reacción, que son de diferente polaridad, el disolvente debe tener una polaridad adecuada. Los disolventes ensayados se clasifican en próticos: metanol, etanol, isopropanol y 1,2-propanodiol, prótico fuerte, el agua, apróticos polares: acetonitrilo, benzonitrilo y N,N-dimetilformamida y apróticos apolares: diisopropil éter y n-hexano. Sólo los disolventes polares son capaces de hacer miscible la mezcla de reacción y el elevado valor de la constante dieléctrica del agua no hace posible la disolución del ciclohexeno en el medio de reacción. Entre los disolventes ensayados destacan los alcoholes con un orden de actividad metanol > etanol > isopropanol.

Una vez seleccionado el sistema de reacción, se llevó a cabo un estudio cinético con el objetivo de determinar los órdenes de reacción para cada uno de los reactivos y las constantes cinéticas. En primer lugar se estudió la resistencia a la transferencia de materia externa, el tamaño de partícula del sólidos, los fenómenos de adsorción-desorción de reactivos y productos sobre el catalizador, la hidrólisis de nitrilos y la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno. Se utilizaron los métodos por exceso y de velocidades iniciales para determinar los órdenes de reacción, obteniéndose un orden de reacción uno para el ciclohexeno y dos para el benzonitrilo y el peróxido de hidrógeno, obteniéndose la ecuación cinética siguiente:

$$-\frac{d[\text{ciclohexeno}]}{dt} = \frac{d[\text{epóxido}]}{dt} = k[\text{ciclohexeno}][\text{benzonitrilo}]^2[\text{peróxido}]^2$$

En los catalizadores heterogéneos es fundamental el análisis de su reutilización y tiempo de vida. Se ha determinado la posibilidad de reutilización de estos catalizadores mediante un tratamiento térmico a 600°C del sólido entre ciclos catalíticos, obteniéndose excelentes resultados.



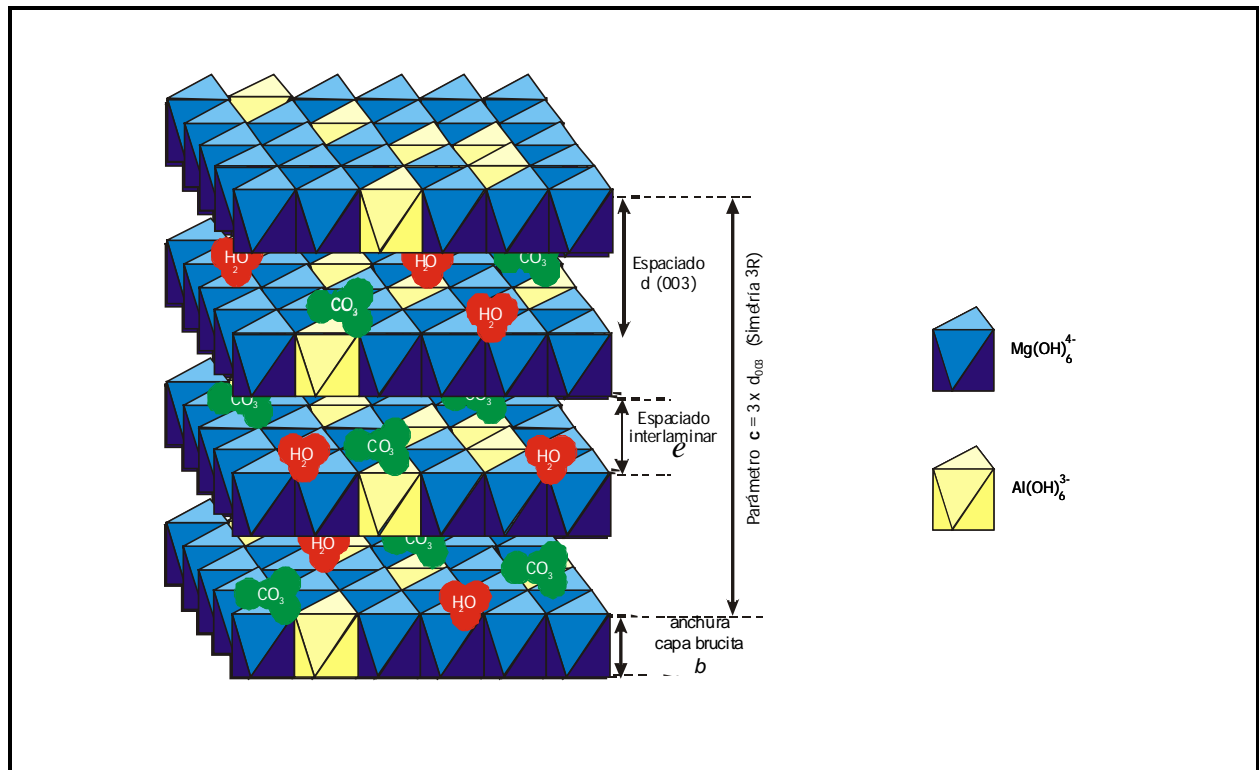
A continuación se realizó una optimización del sistema de reacción para utilizar la mínima cantidad de disolvente, peróxido de hidrógeno y agente activante.

A fin de intentar sustituir el metanol como disolvente de la reacción debido a su poder contaminante, se ensayaron disolventes basados en mezclas de etanol y agua de diferentes composiciones, para conseguir una mezcla de propiedades similares a las del metanol. Se obtuvo una mezcla óptima en la relación 60%-40% molar agua-etanol, de resultados similares al metanol; con proporciones superiores de agua la mezcla de reacción no es miscible. Este disolvente es una alternativa económica y mediambientalmente adecuada para el proceso de epoxidación de ciclohexeno.

Por último la actividad de los catalizadores derivados de la hidrotalcita se comparó con sus óxidos de referencia, óxido de magnesio y de aluminio y con una hidrotalcita comercial suministrada por Süed-Chemie. De manera adicional, se utilizaron mezclas de óxidos de diferente composición calcinadas de manera conjunta o separada. El tipo de tratamiento y la composición de los óxidos no afectaba a su actividad, siendo ésta inferior en todos los casos a la del material derivado de la hidrotalcita comercial. Los mejores rendimientos se obtuvieron para la hidrotalcita sintetizada en el laboratorio de relación  $Mg/Al = 3$ .

Los materiales sintetizados se ensayaron en las condensaciones de Knoevenagel y aldólica. La condensación de Knoevenagel se realizó en fase líquida a  $140^{\circ}C$  con una velocidad de agitación igual de 300 r.p.m. y una relación equimolar benzaldehído a cianoacetato de etilo. Se utilizaron catalizadores tipo hidrotalcita de diferente relación  $Mg/Al$ , concluyendo que los mejores rendimientos se obtuvieron con los catalizadores de relación  $Mg/Al$  mayor. Se ensayaron así mismo los catalizadores de composición  $Ca-Al$ ,  $Ni-Al$  y  $Cu-Al$  cuyo orden de actividad fue  $Ca-Al > Ni-Al > Cu-Al$ .

La condensación aldólica es una reacción en fase líquida que se llevó a cabo a  $150^{\circ}C$ , con una velocidad de agitación de 300 r.p.m, y una relación En la condensación aldólica de acetofenona y benzaldehído se obtuvo un veintiun por ciento de actividad, mientras que en la condensación de acetona y benzaldehído no se obtuvo ningún producto.





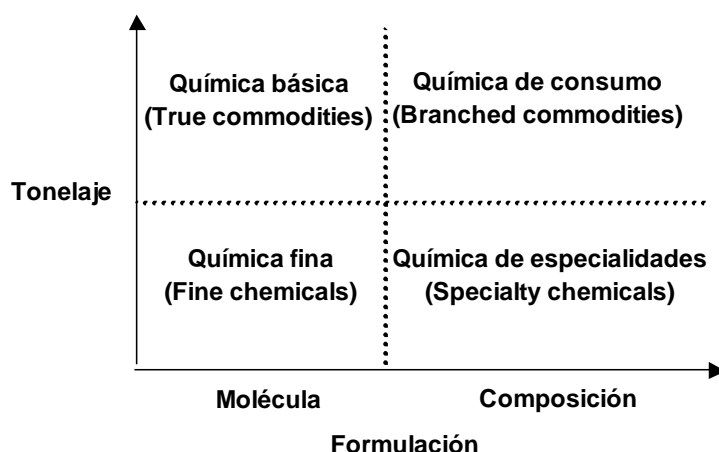
## 2. Introducción

### 2.1 Química fina

El sector químico puede clasificarse atendiendo a dos variables: tonelaje y formulación (P. B, Godfrey, 1984; E. Julià, ). De acuerdo con este criterio, la producción química se puede dividir en cuatro grupos:

- ❑ Química básica (*"True commodities"*): son especies de fórmula conocida, de gran pureza, que se fabrican normalmente en continuo y se ponen a la venta en grandes cantidades y a un precio inferior a 3 €/kg: etileno, cloruro de polivinilo, ácido sulfúrico, hidróxido sódico, cloro, etc.
- ❑ Química de consumo (*"Branded commodities"*): son aquellos productos o mezclas, de composición conocida, que se comercializan en grandes cantidades: detergentes domésticos, pinturas decorativas, lubricantes para automóviles, etc.; en general, elaborados para la química de consumo y a un precio de venta inferior a 3 €/kg.
- ❑ Química fina (*"Fine Chemicals"*): son especies químicas puras y definidas, tanto intermedios como principios activos, de un alto valor añadido. Se fabrican y se ponen a la venta en cantidades inferiores a las 10-20 toneladas (en bidones y envases de capacidad menor) y a un precio que supera los 3 €/kg. La química fina actúa como proveedor de materias primas de los Branded commodities, de los Specialty chemicals y de otros sectores que no son estrictamente químicos. El cliente de la Química fina nunca es el consumidor final.
- ❑ Especialidades químicas (*"Specialty Chemicals"*): son productos químicos o mezclas, de un alto valor añadido: pinturas de aplicaciones específicas, aditivos, colorantes, tintes, perfumes y, en general, mezclas de productos químicos, destinados a diferentes procesos industriales químicos (textil, curtidos, papel, metalurgia, siderurgia, construcción, tratamiento de aguas, etc.) y no químicos. Se comercializan en cantidades normalmente inferiores a 10-20 toneladas (en bidones y envases de capacidad inferior) y a un precio de venta superior a los 3 €/kg.

\*Precios en el mercado español para el año 1998.



**Figura 2-1** Sectores de la química

Los productos de la química fina se obtienen generalmente por transformaciones químicas y biológicas, y también de recursos naturales que requieren de pasos elaborados de

aislamiento y purificación. Generalmente se conoce la composición y estructura, pero deben cumplir con unas especificaciones exactas para responder a precios óptimos en el mercado; normalmente se producen a escala pequeña pues se prefieren operaciones a escala menor para asegurar un máximo control. Se emplean como ingredientes en diversas formulaciones o como intermediarios en la producción de compuestos químicos aún más complejos. El coste por unidad de compuestos de química fina depende de la complejidad del proceso, el coste del material de partida y reactivos, y del proceso de purificación. Ejemplos son el ácido ascórbico, N-acetil p-minofenol (APAP), aspirina, glicina, ácido p-minofenol, benzocaína, vainillina, sales de cinc, teofilina.

Como se observa, los productos de la química fina tienden a tener un alto grado de elaboración y un elevado valor añadido. La industria de la química fina se caracteriza por un alto nivel tecnológico, una relación ventas- inversión alta y una mano de obra de nivel medio y superior.

Tradicionalmente, los productos de la química fina y de especialidades se sintetizaban sin catalizador (H. U. Blaser, 1999). Esta es la razón por la que se generaban un gran número de productos no deseados. Otros factores tales como la complejidad de las moléculas, y en consecuencia, el número de etapas de síntesis e incluso la alta pureza exigida en la síntesis de productos de química fina, son responsables de que estos procesos no sean adecuados desde el punto de vista medioambiental (R.A. Sheldon, 1992). Sin embargo, la aplicación de métodos catalíticos en estas industrias ha aumentado en parte en los últimos años permitiendo que los costes y los subproductos disminuyan.

Los productos de química fina y especialmente aquellos de las industrias farmacéuticas y agroquímicas se caracterizan por los siguientes aspectos: son moléculas de gran complejidad: isómeros, esteroisómeros, muchos grupos funcionales y de baja estabilidad térmica, los procesos generalmente requieren síntesis en multietapas (5-10 etapas para productos farmacéuticos y 3-7 para agroquímicos), productos de vida corta (a menudo menos de 20 años), síntesis en disolución que hace necesario separar los productos del proceso, presión ambiente y baja o media temperatura en reactores discontinuos relativamente pequeños (500l – 10m<sup>3</sup>), productos a relativamente baja escala (1-1000 toneladas/año para productos farmacéuticos, 500-10000 toneladas/año para agroquímicos), Se requieren elevadas purezas (normalmente mayor del 99% y menos de 10 ppm de residuo metálico y más del 98% del exceso enantiomérico en productos farmacéuticos). Son productos de alto valor añadido y por lo tanto permiten una gran tolerancia con los costes del proceso, tiempos de desarrollo de procesos cortos (de meses a 2 años), valores bajos de eficacia, estos procesos conllevan la formación de un gran número de productos no deseados (disolventes, sales, subproductos).

Los catalizadores pueden contribuir de dos maneras en la síntesis de productos de química fina. La primera, mejorando el proceso de producción y la segunda, eliminando o transformando subproductos no deseados y/o tóxicos. En cuanto a la mejora del proceso, los catalizadores permiten una producción más limpia con el medioambiente y a menudo más barata ya que reemplazan los reactivos tóxicos o problemáticos.

Existe un número elevadísimo de reacciones catalíticas altamente selectivas descritas en la literatura científica, que en principio se pueden aplicar en las síntesis químicas. Sin embargo para que estos procesos pueden aplicarse de manera industrial deben cumplir un gran número de requisitos, como puede ser la estabilidad del catalizador o la viabilidad del proceso entre otros muchos aspectos:

La selectividad es la propiedad más utilizada para definir la actividad catalítica, y le siguen otras propiedades como la regio-, estereo- y enantioselectividad que son muy importantes en los procesos de química fina. Dado el elevado coste tanto de las materias primas e

intermedios como el de los pasos de separación, sólo se considera un método catalítico atractivo cuando con él se obtienen selectividades superiores al 95%.

La productividad catalítica, se define como el número de recambio o índice de recambio (turnover number:ton) o mediante la relación sustrato/catalizador (s/c) y define el coste del catalizador. En general aunque es difícil expresar un valor para la catálisis enantioselectiva, el valor del parámetro tons debe ser mayor de 1000 para productos de alto valor añadido y mayor de 50000 para productos a gran escala o para los productos menos caros (la reutilización aumenta la productividad).

A su vez la actividad catalítica, se define como la frecuencia de recambio (turnover frequency=tof,  $\text{h}^{-1}$ ) y afecta a la capacidad de producción. A partir de la definición se desea que el valor de tofs sea mayor de  $500\text{h}^{-1}$  para productos a pequeña escala y mayor de  $10000\text{h}^{-1}$  para productos a gran escala.

Los métodos que utilizan catalizadores sólidos son más específicos, ya que pequeños cambios en la estructura del material permiten llevar a cabo procesos con enantio-, regio- o estereoselectividad. Aunque a veces desde el punto de vista práctico se convierte en una tarea muy difícil. El diseño de catalizadores heterogéneos supone considerar los siguientes aspectos: la especie activa, la dispersión y la cantidad de la misma, el área superficial, el tipo de soporte, el tamaño del cristalito, la estructura porosa (el volumen de poro y la distribución de tamaños de poro) y las propiedades ácido-base. Un aspecto importante es la posible adición de modificadores o promotores de la selectividad. Estos agentes pueden influir sobre parámetros como la selectividad y la actividad del catalizador así como sobre la formación de subproductos o la recuperación del catalizador. La actividad del catalizador puede optimizarse eligiendo las condiciones y el sistema de reacción adecuados. Son aspectos importantes asimismo el disolvente, la temperatura, la presión, la concentración de los reactivos y del catalizador y los modificadores del proceso. A menudo, la elección del disolvente es el aspecto más importante, el disolvente óptimo puede mejorar la actividad catalítica, además de la separación del catalizador y del enantiómero o racemato indeseado.

### 2.1.1 Medidas medioambientales en los procesos de química fina

En el pasado, el principal objetivo de la industria química era la reducción de costes. Actualmente existe una gran preocupación por desarrollar procesos y materiales que reduzcan el impacto ambiental, de manera que casi todos los países industriales poseen leyes que regulan estos procesos. Estas leyes promulgan el control de los residuos que se emiten o descargan al medioambiente y restringen la producción, el transporte, el almacenamiento y el uso de materiales químicos de riesgo para los seres humanos o el medioambiente (Sheldon, 1999)

Existen dos posibilidades para medir el impacto ambiental en los procesos químicos, que son el factor  $E$  y la utilización atómica.

El factor  $E$ , que se define como la relación entre la masa del residuo y la masa del producto.

Sector de la industria	Tonelaje	$E$ (kg residuo/ kg producto)
Química básica	$10^4$ - $10^6$	$<1$ -5
Química fina	$10^2$ - $10^4$	5>50
Farmacéutica	$10$ - $10^3$	25>100
Refino del petróleo	$10^6$ - $10^8$	$\approx 0,1$

Principalmente los residuos consisten en sales inorgánicas, como el cloruro sodico, el sulfato sódico y el sulfato amónico, que se generan en las reacciones o en las etapas posteriores de neutralización. El factor  $E$  aumenta dramáticamente cuando se pasa del sector de la química básica a los sectores de la química fina o farmacéutica, ya que éstas últimas implican síntesis en varias etapas.

La utilización atómica, se calcula como el cociente entre el peso molecular del producto deseado y la suma de los pesos moleculares de todas las sustancias producidas en la reacción estequiométrica. Este parámetro es muy útil para realizar una rápida evaluación de los residuos generados en un proceso.

Además en algunos casos sería conveniente introducir un número término conocido como la cuota medioambiental ( $EQ=environmental\ quotient$ ). Es decir, qué es más importante, la cantidad del residuo o su impacto medioambiental. La cuota medioambiental se calcula como el producto del factor  $E$  por un valor de cuota,  $Q$ , arbitrario para cada residuo. El valor del parámetro  $Q$  es discutible, pero lo importante es asignarle un valor cuantitativo al impacto ambiental de los procesos químicos.

Los procesos que utilizan ácidos y bases con la necesidad de una neutralización posterior, o agentes redox estequiométricos, representan la mayor fuente de producción de residuos en forma de sales y metales pesados con factores  $E$  elevados y bajos niveles de utilización. En este sentido, los sistemas catalíticos heterogéneos permiten aumentar la selectividad de las reacciones, disminuyendo la generación de residuos, de manera que reducen el factor  $E$  y mejoran la utilización atómica de los procesos. Como ejemplos se pueden citar la utilización del agua oxigenada sustituye a los agentes oxidantes, y los sólidos ácidos como alternativa para el cloruro de aluminio, el ácido sulfúrico, el ácido fluorhídrico y el ácido clorhídrico. Al mismo tiempo en muchas reacciones, los catalizadores sólidos permiten reducir el número de etapas del proceso y utilizar condiciones de reacción más suaves.

Los procesos de química fina no son aceptables desde el punto de vista medioambiental ya que presentan valores para el factor  $E$  del orden de 5-50 kg residuo por kg de producto, comparado con los valores para la química básica  $< 1-5$  y para las operaciones de refinería  $\approx 0,1$ . La química fina está implantando de forma lenta los procesos medioambientales más favorables. Otro de los grandes problemas de la química fina es que las moléculas son más grandes, más polifuncionales y menos estables que las de los procesos petroquímicos por ejemplo, debiéndose cumplir además objetivos de regio-, estereo- y enantioselectividad.

Se han desarrollado numerosas tecnologías de síntesis de nuevos materiales, sin embargo pocos trabajos han terminado siendo aplicaciones industriales. Una de las grandes motivaciones de las empresas para poner en marcha una nueva tecnología basada en la catálisis heterogénea es la posibilidad de disminuir los costes y en estos momentos también tiene importancia la posibilidad de mejorar el medioambiente. El principal problema que se encuentran las industrias a la hora de utilizar un proceso basado en la catálisis heterogénea es el gran riesgo de que la calidad de sus productos no sea exactamente la misma que en otra producción precedente. Es decir se necesita que la producción sea completamente homogénea, lo contrario genera grandes costes. Incluso cuando existen mejoras en la conversión y la selectividad se plantea otro inconveniente: la posible necesidad de cambios en la planta industrial para incorporar el nuevo proceso catalítico. Esto hace que sean necesarios ensayos muy completos para un nuevo catalizador antes de implantar una nueva tecnología a escala industrial.

En el intento de realizar procesos de química fina aceptables medioambientalmente surgió el concepto de química verde. La química verde se definió por Sheldon (2000) de la siguiente manera: *La química verde utiliza eficientemente las materias primas (preferiblemente*

*renovables), elimina los residuos y evita el uso de reactivos o disolventes tóxicos o peligrosos en la fabricación y la aplicación de los productos químicos.*

Un catalizador poroso (J.M. Thomas, 2001) debe cumplir los siguientes postulados: elevada actividad, selectividad, longevidad, sin restricciones difusionales, capacidad de dirigir procesos regio o enantioselectivos o de selectividad de forma, posibilidad de llevar a cabo reacciones sin disolvente, centros activos aislados y bien definidos y un mecanismo catalítico conocido. Por lo tanto las características de una tecnología limpia son: procesos sin disolvente o con él pero que sea no volátil y biodegradable, conversiones en un único paso, oxidante deseado: aire u oxígeno, reductor deseado: hidrógeno y reactivos sostenibles

El objetivo fundamental de la química verde es el desarrollo de rutas medioambientalmente aceptables. Estos nuevos métodos buscan mejorar los siguientes aspectos de una reacción: aumento de la selectividad de los productos, incremento de la eficiencia atómica, sustitución de los reactivos estequiométricos por catalizadores heterogéneos, lo que permite la separación del catalizador del producto.

Los 12 principios de la química verde son:

1. Prevenir la formación de residuos.

Es preferible evitar la producción de residuos que su eliminación/limpieza posterior.

2. Economía atómica

Los procesos de síntesis deben ser diseñados para maximizar la incorporación de todos los materiales del proceso en el producto final, minimizando la formación de subproductos.

3. Metodologías que generen productos de toxicidad reducida con un menor riesgo en la síntesis química

Siempre que sea posible, los métodos de síntesis deben diseñarse para utilizar y generar sustancias que posean niveles bajos o nulos de toxicidad tanto para la salud humana como para el medioambiente.

4. Diseño de productos más seguros

Los productos químicos deben ser diseñados para cumplir su función a la vez que se minimiza su toxicidad.

5. Reducir el uso de disolventes y materiales auxiliares

El uso de materiales auxiliares (disolventes, agentes de separación, etc.) debe evitarse cuando se pueda y en cualquier caso deben ser inocuos.

6. Eficiencia energética

Los requerimientos energéticos de un proceso deben considerarse desde el punto de vista de su impacto medioambiental y económico y deben tratar de minimizarse. Si es posible, los procesos de síntesis deben realizarse a temperatura y presión ambientes.

7. Uso de materias primas renovables

Las materias primas del proceso deben ser preferiblemente renovables en vez de consumibles (agotables), siempre que sea técnica y económicamente viable.

8. Reducir los pasos intermedios

Deben evitarse estos pasos ya que requieren reactivos adicionales y pueden generar residuos.



## 9. Catálisis

Los procesos catalíticos son una mejor opción, intentando potenciar la selectividad y la reutilización, que los reactivos estequiométricos.

## 10. Productos degradables

Los productos químicos deben ser diseñados de manera que al final de su función sean productos de degradación inocuos.

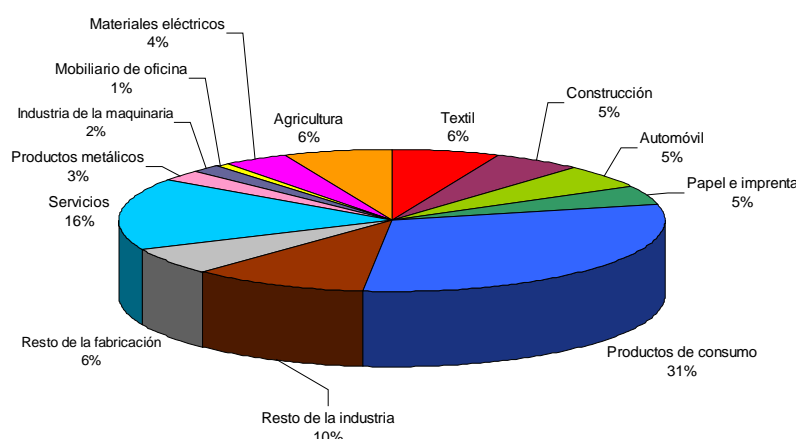
## 11. Prevención de la contaminación por análisis en tiempo real

## 12. Prevención de accidentes mediante la utilización de productos más seguros

### 2.1.2 Presente y futuro de la industria química

Europa es actualmente líder mundial en producción química, con un 28% del mercado global. La industria química es el tercer sector más importante en la UE, con tres millones de empleos y 24000 empresas, de las cuáles el 96% son pymes. Además, el comercio químico europeo ha pasado de suponer unos 14000 millones de euros en 1990 a 42000 millones en 2002. Este sector fabrica en Europa aproximadamente 70000 productos diferentes en ámbitos como la metalurgia, la fabricación mecánica, eléctrica y electrónica, el textil, el automóvil, o la producción de papel. La industria química es de esta manera un sector principal en el mercado global de la Unión Europea, ya que representa un 40% del mismo. La Comisión Europea considera necesario impulsar la innovación y la investigación química en Europa y ha aprobado una plataforma tecnológica europea dedicada a la química sostenible. [La comisión da el visto bueno a la Plataforma tecnológica de química sostenible – 11/10/04]

El sector químico produce cientos de productos diferentes, un 27% de estos productos se consumen en esta misma industria y en algunos casos sólo tras varias fases se obtienen los productos finales. La industria química se divide en: química básica (37,7%), química fina y de especialidades (28,8%), farmacéutica (23,3%) y química de consumo (10,2%). Los mayores clientes de la industria química son las industrias metálica, mecánica, eléctrica y electrónica, textil, del automóvil, papel e imprenta, como se muestra en la figura 2-2:



**Figura 2-2** Consumo de la industria química

Son necesarios avances en el campo de la catálisis que conlleven un impacto económico, medioambiental y energético dentro de la industria, para ello se precisa un desarrollo de catalizadores con una selectividad próxima al 100%. Esto es posible si se consideran los siguientes aspectos:

- ❑ Diseño de nuevos catalizadores mediante la combinación experimental, mecánica y computacional de los procesos catalíticos.

Desarrollo de mejores y más rápidas técnicas de caracterización que permitan trabajar con pequeñas cantidades del material a estudio y de nuevos métodos para la síntesis de catalizadores estables y de alta producción con control de la arquitectura de los centros activos.

## 2.2 Catálisis

Los catalizadores fueron definidos por primera vez por J.J. Berzelius en 1836: *“Yo la llamaré fuerza catalítica y llamaré a la descomposición de sustancias por esta fuerza catálisis, de manera similar que a la descomposición de sustancias por afinidad se le denomina análisis.”*. La definición de catalizador, según la IUPAC, es: “sustancia que modifica la velocidad de una reacción sin modificar la variación de energía libre de Gibbs global de la misma”. Los catalizadores afectan a los parámetros cinéticos de la reacción, no modifican la posición de equilibrio termodinámico, y no se ven afectados por el transcurso de la misma. Este último hecho permite emplear los catalizadores en poca cantidad en comparación con los reactivos y explica el uso industrial de catalizadores costosos incluso para la fabricación de productos de bajo precio. La importancia de los catalizadores es tal que, sin catálisis no existiría la industria química moderna: el 60% de los actuales productos químicos se sintetizan mediante procesos químicos basados en la catálisis, suponiendo éstos un 90% de los actuales procesos químicos de fabricación. La catálisis es por tanto de crucial importancia para la industria química, el número de catalizadores empleados en la industria es enorme y los catalizadores se presentan en formas muy diferentes, desde catalizadores homogéneos disueltos en la mezcla de reacción pasando por catalizadores heterogéneos en forma de sólidos porosos hasta catalizadores biológicos en forma de enzimas.

Los catalizadores son diferentes según que actúen en fase heterogénea u homogénea. Las reacciones homogéneas se producen en una sola fase, bien sea gaseosa o líquida por lo que el catalizador forma una fase con la mezcla de la reacción. Las reacciones heterogéneas tienen lugar en sistemas de reacciones polifásicos, son las más importantes a nivel industrial y normalmente el catalizador es un sólido y los reactivos gases, vapores o líquidos.

En la catálisis heterogénea tienen especial importancia los fenómenos superficiales, sobre todo los de adsorción. Los catalizadores heterogéneos industriales deben tener gran superficie específica, buena porosidad y estabilidad mecánica y térmica.

Debido a su naturaleza especial que hace difícil su ubicación hay que mencionar las reacciones enzimáticas separada de los grupos anteriores. Las enzimas son catalizadores biológicos, proteínas de alto peso molecular y debido a la naturaleza particular del catalizador, la catálisis enzimática no pertenece clara y definitivamente al dominio de la catálisis homogénea.

### 2.2.1 Catálisis heterogénea

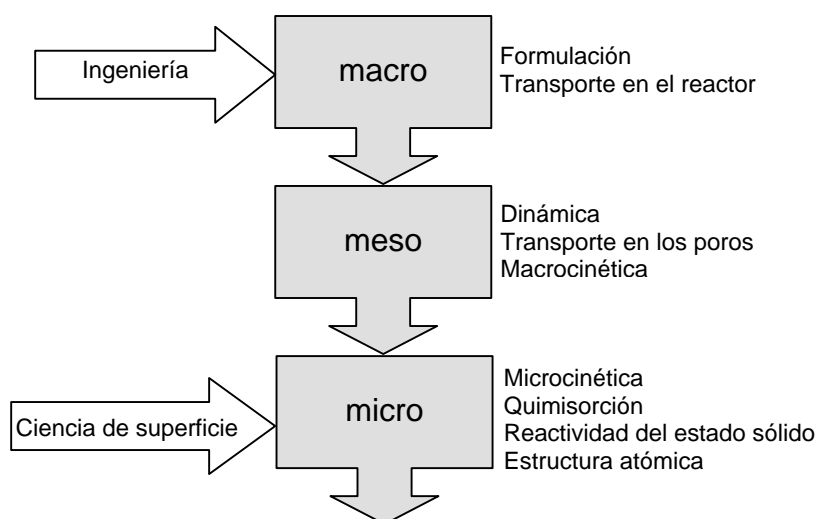
Los procesos catalíticos heterogéneos presentan una serie de características que los diferencian de los homogéneos:

- ❑ En los catalizadores heterogéneos el número de centros activos que puede exponerse a los reactivos por unidad de volumen del reactor es extremadamente más elevado, por lo que estos procesos suelen proporcionar elevada actividad y selectividades más bajas.

- ❑ Otra ventaja importante frente a los homogéneos es la facilidad de separación de los productos, al encontrarse éstos en una fase diferente a la del propio catalizador.
- ❑ Los catalizadores heterogéneos pueden emplearse en un intervalo mucho más amplio de condiciones de operación, siendo esto de vital importancia cuando el equilibrio obliga a que la reacción se realice en condiciones extremas.

Los catalizadores sólidos suelen estar formados por tres componentes: fase activa, promotor, que incrementa la actividad y/o selectividad y soporte, portador de elevada área superficial que sirve para facilitar la dispersión y estabilidad de la fase catalítica activa.

Según Shlögl (2001) la catálisis heterogénea es una disciplina empírica, que se ha beneficiado de los avances de la ingeniería de procesos y de la investigación de materiales y puede ser dividida en diferentes niveles, según la figura 2-3. Se distingue según sea el nivel de su estudio: macro, en el que se aplican los conocimientos de ingeniería, formulación y transporte en el reactor, meso, relacionado con los conceptos de dinámica, transporte en los poros y macrocinética y micro, que tiene en cuenta la ciencia de superficie, microcinética, quimisorción, reactividad del estado sólido y estructura atómica. La segregación de la catálisis en disciplinas científicas básicas ya no es aplicable.



**Figura 2-3** La catálisis heterogénea es una combinación de fenómenos a diferentes niveles dimensionales.

La catálisis heterogénea puede clasificarse de diferentes formas: ácido-base, de óxido-reducción, etc.

Históricamente la catálisis heterogénea ácida ha atraído mayor atención que la básica. Debido a su empleo en el refinado de petróleo y especialmente porque en los procesos de craqueo (de los más importantes de la industria química) los sólidos ácidos son los principales catalizadores. Su estudio comenzó en los años 50 y demostraron que la naturaleza de los catalizadores empleados en el craqueo era ácida, empezándose a estudiar de forma extensa la generación de centros ácidos en los sólidos. Esto derivó en el empleo para el craqueo de catalizadores sílice-alúmina amorfos y posteriormente zeolitas (aluminosilicatos cristalinos). Hoy día los catalizadores ácidos se emplean en reacciones tales como la isomerización de alquenos, alcanos y compuestos aromáticos alquilados,

ruptura y formación del enlace C-C, alquilación de alquenos y deshidratación de alcoholes e hidratación de olefinas, entre otras

La catálisis heterogénea básica ha sido menos estudiada apareciendo las primeras publicaciones en 1995 (Pines, 1995) en las que se describe el efecto del sodio disperso en alúmina sobre la migración del doble enlace en alquenos. Una de las razones por las que el estudio de la catálisis básica heterogénea no ha sido tan extenso como en la ácida es debido a que se requieren condiciones de pretratamiento muy severas para activar los catalizadores básicos. En el pasado los catalizadores se sometían a un pretratamiento a temperaturas bajas por lo que los centros básicos podía captar dióxido de carbono, agua u oxígeno y podían perder su actividad. Para generar centros básicos se requieren elevadas temperaturas que eviten la desactivación. (Ono, 2000)

Los carbaniones son intermedios del tipo de reacciones orgánicas tales como isomerizaciones, adiciones, alquilaciones y ciclaciones, formándose por la abstracción de un protón de un enlace C-H de una molécula orgánica por una base. Estas reacciones orgánicas precisan una cantidad estequiométrica de una base líquida para generar los carbaniones. Ya que la capacidad de las bases para abstraer un protón de un enlace C-H está directamente relacionada con su fuerza básica, las bases más fuertes son las más que más fácilmente forman carbaniones.

Actualmente la catálisis básica se realiza utilizando bases inorgánicas, bases nitrogenadas, etóxido sódico, productos de elevado poder contaminante y de imposible reutilización. Es por ello necesario la sustitución de este tipo de sustancias por catalizadores sólidos, lo que supondrá una disminución de la corrosión y de los problemas medioambientales, la fácil separación del sólido del medio de reacción, la recuperación de los catalizadores así como la del disolvente de la reacción.

Por ello el estudio de la catálisis básica heterogénea se presenta como uno de los campos de investigación más importantes desde el punto de vista económico y medioambiental dentro de la catálisis y la sustitución de las bases líquidas por catalizadores básicos heterogéneos se está implantando cada vez más en la industria química.

#### 2.2.1.1 Catalizadores sólidos básicos

Los principales grupos de catalizadores básicos se resumen en la tabla 2-1 (Hattori, 1995):

**Tabla 2-1** Tipos de catalizadores básicos heterogéneos.

Óxidos metálicos de un único componente	Óxidos de metales alcalinos. Óxidos de metales alcalinotérreos. Óxidos de tierras raras. ThO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , ZnO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub>
Zeolitas	Zeolitas X e Y que intercambiadas cationes de metales alcalinos. Imidas y nitratos de lantánidos sobre zeolitas.
Metales alcalinos soportados.	Iones de metales alcalinos sobre alúmina. Iones de metales alcalinos sobre sílice. Metales alcalinos sobre óxidos de metales alcalinotérreos. Hidróxidos de metales alcalinos y óxidos de metales alcalinos sobre alúmina. KF soportado en alúmina

Arcillas minerales	Hidrotalcita. Crisolita. Sepiolita.
--------------------	-------------------------------------------

### 1. Óxidos metálicos de un único componente

Los óxidos alcalinos, MgO, CaO, SrO y BaO, son activos como bases en varias reacciones. Para lograr elevadas actividades es primordial eliminar las moléculas adsorbidas tales como CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. Las actividades catalíticas de estos sólidos dependen del pretratamiento térmico al que se sometan. Esta dependencia indica la presencia de al menos tres tipos de centros sobre su superficie. Estudios de la superficie del MgO muestran que existen muchos tipos de aniones oxígeno con diferentes coordinaciones sobre la superficie (Coluccia, 1978). Los óxidos metálicos soportados sobre alúmina se forman mediante la deposición en fase vapor de un metal y se consideran como catalizadores muy activos en la isomerización de alquenos. Un ejemplo de este tipo de sólidos es Na/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Diferentes óxidos mixtos muestran propiedades básicas, especialmente los que contienen magnesio y calcio. El número de centros básicos es mayor en el óxido mixto de MgO que en el óxido puro, debido probablemente a un mayor valor del área superficial, aunque la fortaleza básica de estos sólidos es menor que la de los óxidos alcalinos, conteniendo además éstos centros ácidos. En realidad se ha propuesto que en algunas reacciones el mecanismo se produce por la acción simultánea de los centros ácidos y básicos.

### 2. Zeolitas

Las zeolitas intercambiadas con metales alcalinos, especialmente las faujasitas se comportan como bases débiles. Una de las ventajas de las bases débiles es su fácil manipulación. Pueden trabajar en condiciones atmosféricas ya que la adsorción de agua o CO<sub>2</sub> apenas tiene importancia y en cualquier caso pueden ser eliminados con un pretratamiento a altas temperaturas, de manera que pueden utilizarse en reacciones que requieran centros básicos débiles. La fortaleza básica de las zeolitas intercambiadas con metales alcalinos se determina a partir de la carga negativa de los átomos de oxígeno que a su vez se calcula mediante el principio de igualación de la electronegatividad de Sanderson (Montier, 1978). La fuerza básica de las zeolitas X es mayor que el de las correspondientes Y. A su vez la fuerza básica de las zeolitas depende del catión intercambiado y aumenta en el orden: Li<Na<K<Rb<Cs (Barthomeuf, 1996). Esta tendencia ha sido confirmada experimentalmente mediante técnicas de caracterización: espectroscopía electrónica de rayos X (XPS), estudio mediante infrarrojo de la desorción de pirrol y mediante su aplicación catalítica en reacciones, tales como la condensación de Knoevenagel.

Se ha intentado generar zeolitas de mayor fortaleza básica que las anteriores formando partículas de sodio metálico en zeolitas por la descomposición de la azida de sodio (NaN<sub>3</sub>) (Martens, 1986). También se pueden preparar catalizadores básicos fuertes por la incorporación de dos metales alcalinos sobre la zeolita como CsNaX y CsNaY, que se forman por la transformación térmica del acetato de cesio al óxido de cesio. Otro método de obtener catalizadores básicos muy fuertes es la incorporación de yterbio (Yb) o europio (Eu) sobre zeolitas Y.

### 3. Metales alcalinos soportados

Se han sintetizado sólidos que contienen iones de metales alcalinos soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tratada con hidróxidos alcalinos (Suzukamo, 1987) mediante la reacción de hidróxido sódico y Na para formar el catalizador Na/NaOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

También se ha obtenido KF soportado sobre óxido de aluminio, que es un importante catalizador básico y se ha aplicado como catalizador en muchas reacciones orgánicas.

Las reacciones más representativas de la catálisis básica son la isomerización de olefinas, la adición y sustitución nucleófilas, las condensaciones, la deshidrogenación de alcoholes, aminación y la alquilación de alquilbencenos.

H. Hattori (2000) postula que para confirmar la existencia de un sólido básico se deben cumplir las condiciones siguientes:

- ❑ La caracterización de las superficies por diferentes métodos: indicadores colorimétricos, adsorción de moléculas ácidas, espectroscopias (UV, IR, XPS, ERS, etc.) indica la existencia de centros básicos sobre la superficie.
- ❑ La actividad catalítica está relacionada con la cantidad y fortaleza de los centros básicos, además los centros básicos se envenenan con moléculas ácidas como HCl, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>.
- ❑ Los materiales presentan actividad para las reacciones catalizadas por bases homogéneas y los estudios mecanísticos, la distribución de productos y las observaciones espectroscópicas indican la presencia de intermedios aniónicos en la reacción.

### 2.3 Las arcillas

Desde un punto de vista mineralógico, con el nombre de arcillas se conocen las rocas sedimentarias pseudocoherentes, constituidas en su mayor parte por una matriz detrítica (de composición mineralógica muy variable), en la cual están dispersos, en forma de diminutas partículas laminares o fibrosas, uno o más minerales (llamados arcillosos) cristalizados o amorfos. Desde el punto de vista cristalográfico la mayoría de las veces se tratan de filosilicatos formados por el apilamiento de láminas elementales de 7 a 15 Å, constituidas por varias capas tetraédricas u octaédricas. Para el agrónomo, la arcilla es una mezcla de varias de estas especies minerales con propiedades coloidales y cuyas proporciones confieren al suelo su comportamiento frente a los factores del medio físico. En general se caracterizan por presentar una estructura laminar, tamaño de partícula pequeño y se pueden clasificar de forma general en dos grupos: arcillas catiónicas y arcillas aniónicas.

Las arcillas son materiales naturales, de los más abundantes en la superficie terrestre, que han sido estudiadas para aplicaciones catalíticas, tales como catálisis medioambiental, química fina y orgánica. Tienen propiedades muy ventajosas tales como bajo coste, versatilidad, amplio intervalo de variables de preparación, utilización en cantidades catalíticas, sencilla manipulación y recuperación, y alto rendimiento y selectividad, lo que las convierte en herramientas útiles para establecer tecnologías respetuosas con el medio ambiente.

La arcilla se utiliza para la fabricación de cementos, que se obtienen cociendo a altas temperaturas mezclas de arcilla y de calcáreo naturales (margas) o artificiales, que luego se pulverizan. En la industria, algunas arcillas sirven para el desengrasado de los tejidos y de las pieles (tierra de batán adsorbente), para la decoloración de grasas y aceites, para el refinado de petróleo y como base de pinturas y cauchos. Además pueden ser utilizadas como adsorbentes, catalizadores, soportes de catalizadores, intercambiadores iónicos, agentes decolorantes, etc., dependiendo de sus propiedades específicas. Por ejemplo, la elevada área superficial y la polaridad superficial de algunos sólidos justifican las capacidades de adsorción y retención de agua. Estos materiales tienen una gran importancia en la agricultura, ya que muchos suelos contienen elevadas cantidades de materiales arcillosos,

lo que caracteriza las propiedades clave del suelo: estructura, textura, retención de agua, fertilidad, etc.

Las arcillas catiónicas son muy comunes en la naturaleza y están formadas por láminas de aluminosilicatos con carga negativa, de manera que entre las mismas se sitúan cationes para compensar la carga, mientras que las arcillas aniónicas están constituidas por láminas de hidróxidos, situándose los aniones y el agua en el espacio interlaminar.

En el presente trabajo se abordará el estudio de las arcillas aniónicas.

### 2.3.1 Arcillas aniónicas

Las arcillas aniónicas están formadas (natural o sintéticamente) por hidróxidos mixtos laminares, cuyos espacios contienen aniones intercambiables. Estos materiales son nombrados de diferentes maneras según la composición y la simetría de los minerales. En la tabla 2-2 se presentan algunos de los materiales más representativos.

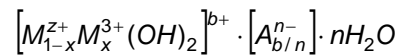
Los términos de materiales tipo hidrotalcita (hydrotalcite- type (HT)), hidróxidos doble laminares (layered double hydroxides (LDH's)) se utilizan ampliamente para denominar este tipo de materiales, debido probablemente a que los estudios de caracterización se han llevado a cabo, en su gran mayoría, sobre la hidrotalcita (un hidroxicarbonato de Mg / Al) y que además es un sólido fácil y barato de sintetizar. Por otra parte, el nombre de referencia LDH's proviene de los trabajos iniciales de Feithnecht, quien denominó a estos compuestos como "Doppelschichtstrukturen" (estructuras de doble capa), suponiendo una estructura con láminas de hidróxidos intercaladas (Almann, 1968). Esta hipótesis fue rechazada algunos años más tarde basándose en el análisis de difracción de rayos X, el cual demostraba que todos los cationes se situaban en la misma capa, mientras que los aniones y las moléculas de agua se situaban en la región interlaminar. Sin embargo, los términos de materiales de hidrotalcita o arcillas aniónicas no pueden ser aceptados de una forma general, ya que el término hidrotalcita se refiere estrictamente al mineral específicamente y mientras que algunos materiales no poseen determinados requisitos para considerarse arcillas, como por ejemplo, el pequeño tamaño de partícula.

**Tabla 2-2** Composición, parámetros cristalográficos y simetría de algunas arcillas aniónicas naturales.

Mineral	Composición química	Parámetros de la celda unidad		Simetría
		a (nm)	c (nm)	
Hidrotalcita	$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,305	2,281	3R
Manasseita	$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,310	1,560	2H
Pyroaurita	$\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,311	2,341	3R
Sjögrenita	$\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,311	1,561	2H
Stichtita	$\text{Mg}_6\text{Cr}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,310	2,340	3R
Barbertonita	$\text{Mg}_6\text{Cr}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,310	1,560	2H
Takovita	$\text{Ni}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,302	2,259	3R
Reevesita	$\text{Ni}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,308	2,305	3R
Meixnerita	$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,305	2,292	3R
Coalingita	$\text{Mg}_{10}\text{Fe}_2(\text{OH})_{24}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,312	3,750	3R

Su presencia en la naturaleza es menos frecuente que en el caso de arcillas catiónicas, pero es relativamente fácil y barata su síntesis en el laboratorio. Las arcillas aniónicas se definen

por su composición química, su espaciado basal y la secuencia de apilación. La fórmula siguiente describe su composición química:



donde M es un catión metálico, A, un anión interlaminar, siendo el parámetro  $b$  igual a  $x$  ó  $2x-1$  cuando  $z$  es 2 ó 1 respectivamente. Las arcillas aniónicas tienen estructuras similares a la de la brucita:  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , y cristalizan en una red tipo-laminar como consecuencia de la presencia de cationes relativamente pequeños cargados positivamente en la proximidad de iones  $\text{OH}^-$  muy polarizables y que no poseen simetría esférica. Cada  $\text{Mg}^{2+}$  está rodeado en coordinación octaédrica por seis iones  $\text{OH}^-$  y los diferentes octaedros comparten sus vértices, de manera que se forman capas infinitas. En la figura 2-4 se representa una brucita y como a partir de ella se forman las láminas de hidrotalcita.

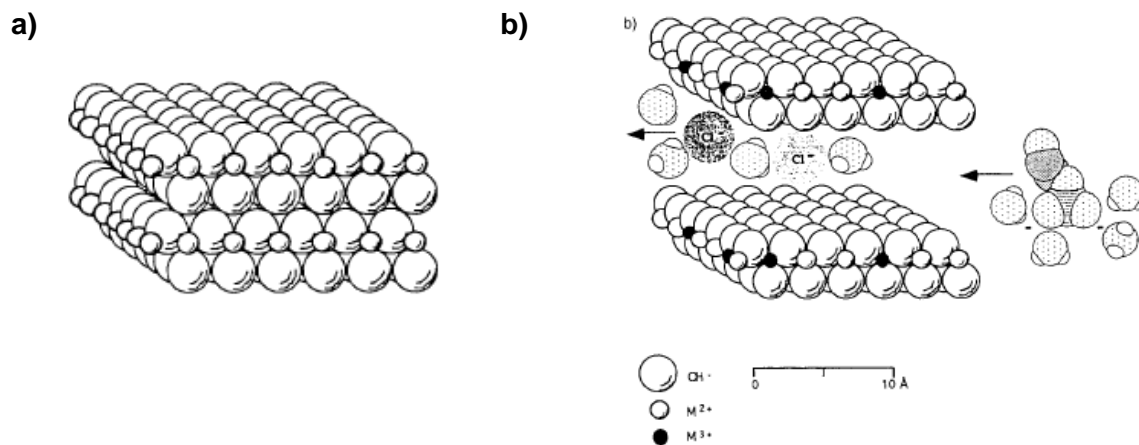


Figura 2-4 a) Estructura de la brucita, una sola lámina, b) Hidróxido doble laminar

Las capas se apilan una sobre la otra y se mantienen unidas por débiles interacciones entre los hidrógenos. Si algunos iones de  $\text{Mg}^{2+}$  son sustituidos isomórficamente, según la ley de Vergard, por cationes con carga mayor, pero radio similar, las capas tipo brucita quedan cargadas positivamente y la neutralidad eléctrica se mantiene por aniones, acompañados de moléculas de agua, que se sitúan desordenados en el espacio interlaminar (Fig. 2-5).

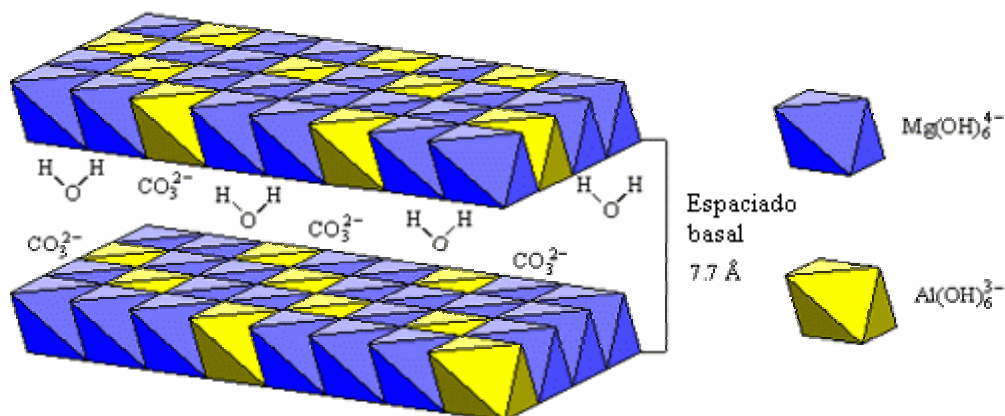


Figura 2-5 Esquema de la hidrotalcita

Las capas de  $\text{OH}^-$  se colocan mediante dos secuencias de apilamiento: simetría romboédrica y hexagonal. Sólo mediante el análisis de difracción de rayos X se puede distinguir entre la existencia de una u otra forma de simetría, ya que ambas presentan las



mismas propiedades físicas, al igual que los óxidos mixtos obtenidos por descomposición térmica. La hidrotalcita cristaliza con una secuencia de apilación romboédrica: 3R, siendo los parámetros de la celda unidad  $a$  y  $c = 3 \cdot d_{003}$ , mientras que la manasseita, cristaliza con una secuencia de apilación hexagonal : 2H, siendo el parámetro de la celda unidad  $a$  y  $c = 2 \cdot d_{003}$ . La forma que se obtiene normalmente mediante síntesis es la romboédrica, mientras que la hexagonal puede formarse si la síntesis se realiza a elevadas temperaturas.

### 2.3.1.1 Propiedades de las arcillas aniónicas

Como se explicó anteriormente, las arcillas aniónicas normalmente poseen tamaños de partícula mayores que los de los minerales arcillosos, lo que se refleja en los valores del área superficial específica, que para el caso de materiales secos son generalmente menores de 100 m<sup>2</sup>/g. Es evidente que estos valores se refieren únicamente al área “externa”. Poseen una elevada densidad de carga, que crea fuertes fuerzas electrostáticas entre las capas tipo-brucita y los aniones, de manera que la posibilidad de “hincharse” es más difícil.

Debido a su particular estructura, las arcillas aniónicas tienen buenas capacidades de intercambio de aniones. En el espacio interlamilar se pueden introducir una gran cantidad de metales en forma aniónica (cromatos, ferro o ferricianatos, etc.) o cationes que no son compatibles con los centros octaédricos de las capas tipo brucita (por ejemplo, Mo<sup>4+</sup> o Ir<sup>4+</sup>), lo que permite preparar materiales con propiedades inusuales.

Las arcillas aniónicas presentan propiedades básicas pobres, sensiblemente menores que las de los óxidos mixtos obtenidos de la descomposición térmica. Se supone que el agua adsorbida inhibe el acceso a los centros básicos de la superficie; sin embargo, la fuerza y la naturaleza de los centros básicos de las arcillas aniónicas secas no han sido aclarados. Las propiedades básicas dependen fundamentalmente de su composición, por ejemplo arcillas aniónicas constituidas por Zn/Al, Zn/Cr o Ni/Al son menos básicas que la arcilla Mg/Al.

### 2.3.1.2 Aplicaciones de las arcillas aniónicas

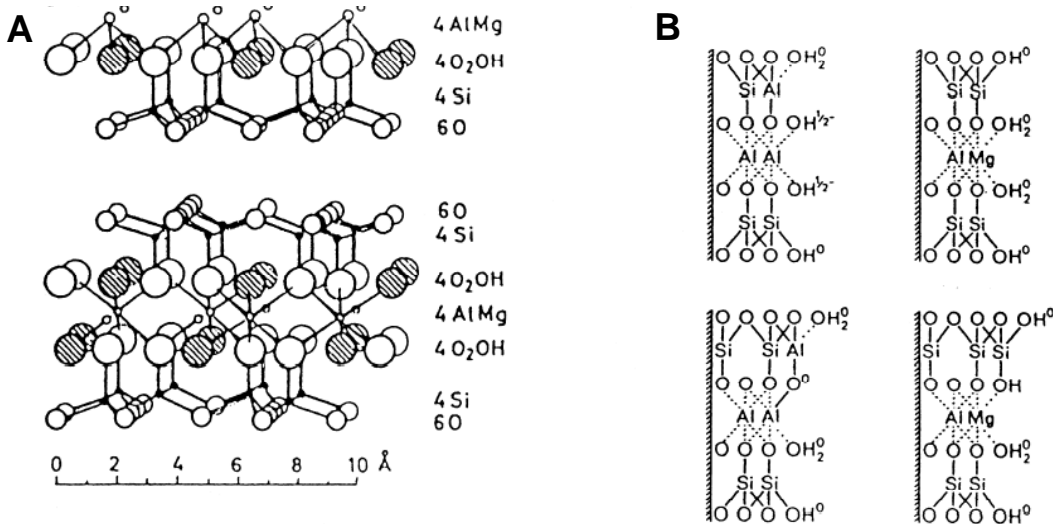
Las arcillas aniónicas sintéticas, como tales, o principalmente después de la descomposición térmica, se utilizan en muchas aplicaciones industriales y probablemente encontrarán muchas más en el futuro en áreas industriales inesperadas, Figura 2-6 . Además, aunque la bibliografía existente referida a arcillas aniónicas es sustancialmente menor que para las arcillas catiónicas, las aniónicas son los precursores de catalizadores multicomponentes más prometedores para muchas reacciones catalíticas de interés industrial, complementando las de los materiales catiónicos.



**Figura 2-6** Principales aplicaciones industriales de las arcillas aniónicas (como tales o tras la descomposición térmica)

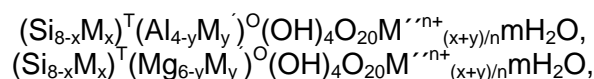
### 2.3.2 Arcillas catiónicas

Las arcillas catiónicas están formadas por láminas de silicatos de la familia de filosilicatos (por ejemplo, silicatos o láminas de silicatos formando una estructura bidimensional), en los cuales los bloques básicos son tetraedros de Si (O, OH) y octaedros de M (O, OH)<sub>6</sub>, donde M = Al<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> o Fe<sup>2+</sup>. La combinación de una capa tetraédrica con una octaédrica aumenta el espesor de la lámina (hasta 0,7 nm) para los minerales 1: 1 (caolinitas o serpentinitas, donde M = Al<sup>3+</sup> o Mg<sup>2+</sup>, respectivamente), mientras que en las capas tipo 2: 1 (espesor de la capa 1 nm), una capa octaédrica se sitúa entre dos capas tetraédricas de Si (Figura 2-7 (A)). Los minerales arcillosos pueden ser dioctaédricos o trioctaédricos, en función del número de centros octaédricos ocupados por celda unidad, lo que en realidad depende del catión presente (por ejemplo, Al<sup>3+</sup> o Mg<sup>2+</sup>) en las capas octaédricas.



**Figura 2-7 (A)** Estructura de una esmectita y **(B)** efectos de la sustitución tetraédrica(izquierda) y octaédrica(derecha) sobre las láminas del material

Las estructuras electrónicamente neutras presentes en la naturaleza son pirofilita (dioctaédrica) y talco (trioctaédrica), mientras que los otros minerales se obtienen por sustitución isomórfica durante su formación en un ambiente geoquímico “sucio” de Si<sup>4+</sup> en las capas tetraédricas de Al<sup>3+</sup> o Mg<sup>2+</sup> en la capa octaédrica. Cuando el catión que se introduce en las láminas tiene una valencia menor que el catión que sale, la estructura queda cargada negativamente y la neutralidad se mantiene por el intercambio de cationes. Las siguientes fórmulas generales pueden englobar a las arcillas dioctaédricas y trioctaédricas:



donde T y O se refieren a las láminas tetraédricas y octaédricas respectivamente, M y M' tienen una unidad de carga menos que el catión sustituido y M'' es el catión intercambiable con valencia n; en función del grado de sustitución isomórfica (x+y).

Las arcillas catiónicas se obtienen principalmente de cómo impurezas de minerales que se encuentran en la naturaleza, tales como: cuarzo, calcita, feldespatos, etc, aunque pueden también ser sintetizadas, como por ejemplo la laponita (industrias Laporte).

Las arcillas catiónicas presentan superficies ácidas con centros ácidos Brönsted (grupos  $\text{OH}^-$  externos) y centros ácidos Lewis (iones  $\text{Al}^{3+}$  tricoordinados sustituidos por iones  $\text{Si}^{4+}$  en las capas tetraédricas). Como ocurre con las esmectitas, también pueden presentar propiedades redox por la inclusión en su estructura de elementos con estas propiedades.

Una arcilla catiónica, la esmectita, se aplicó en los años 50 en el craqueo de gasolinas (proceso Houdry), hasta que en el año 1964 fue sustituida por las zeolitas. Actualmente se aplican principalmente como soportes y catalizadores ácidos.

### 2.3.3 Arcillas pilareadas

A partir de las arcillas se pueden obtener nuevos materiales denominados arcillas pilareadas. Estos sólidos se obtienen intercambiando los iones compensadores de carga presentes en las láminas de las arcillas por iones de mayor tamaño, como polioxocaciones, lo que permite aumentar el espaciado interlaminar. El objetivo de la síntesis es obtener materiales con propiedades complementarias a las de la zeolitas: tamaño y forma de poro, propiedades ácidas y redox, etc. De esta manera, pueden obtenerse sólidos con elevada área superficial (hasta  $600 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y propiedades: estructurales adecuadas, químicas, catalíticas, iónicas. Por otro lado pueden obtenerse materiales con centros reactivos y/o especies elegidas para una aplicación particular o suministrar estructuras huésped para procesos químicos o físicos (G.W. Brindley, 1977, D.E.W. Vaughan, 1981)

Aunque en bibliografía el término pilareado se ha aplicado tanto a las arcillas catiónicas como a las aniónicas, estrictamente hablando sólo se debe incluir dentro de los compuestos pilareados a las primeras de ellos debido a que son las únicas, en las que tras la intercalación de las macromoléculas y su posterior tratamiento térmico se mantiene la estructura laminar de las arcillas. Debido a que la estabilidad térmica de las arcillas aniónicas es muy inferior a la de las catiónicas, es más correcto denominarlas en este caso compuestos intercalados pero no pilareados. Por ello es importante distinguir entre materiales pilareados e intercalados. Los primeros se obtienen sometiendo a los compuestos intercalados anteriores a un tratamiento térmico, para transformarlos en materiales micro o mesoporosos, térmicamente estables y que mantengan la estructura laminar original y los materiales intercalados, se obtienen al introducir entre las láminas una especie ajena a la estructura laminar original, consiguiéndose que la estructura se mantenga. Los materiales intercalados y pilareados se diferencian en la estabilidad térmica y porosidad de los mismos. El compuesto intercalado no tiene que presentar las propiedades anteriores. Las arcillas pilareadas, por tanto, son unos sólidos con una distribución homogénea de poros, en el intervalo 4-18Å, que depende de los pilares utilizados en su síntesis. De ahí que su principal aplicación sea la adsorción y la reacción con moléculas de gran tamaño .

La estructura de las arcillas catiónicas pilareadas se basa en el apilamiento de láminas de aluminosilicatos con cationes de elevado tamaño (cationes polinucleares) en el espacio interlaminar. Las propiedades finales de las PILC's pueden ser muy variadas dependiendo de diferentes parámetros, tales como la naturaleza del agente apilarante, el tipo de arcilla, del procedimiento apilarante, los tratamientos térmicos, etc., lo que ofrece un método flexible y poderoso de diseñar nuevos catalizadores.

Se han descrito en bibliografía muchas especies pilareadas diferentes: compuestos orgánicos (cationes alquilamonios y aminas bicíclicas), trisquelatos metálicos, complejos organometálicos, cationes cluster metálicos y polioxocaciones. Sin embargo muchas de

estas especies pilareadas presentan desventajas como la baja reactividad y la falta de estabilidad térmica. Los polioxocaciones son los agentes apilarantes más empleados, habiéndose utilizado muchos polioxocaciones (Al, Ni, Zr, Fe, Cr, Mg, Si, Bi, Be, B, Nb, Ta, Mo, Ti y más recientemente Cu y Ga). Sin embargo, sólo se encuentra definida la composición, estructura y carga para el polioxocación de Al, en el cual se ha identificado el ión de Keggin:  $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ .

En las hidrotalcitas, se puede producir la inclusión de aniones de gran tamaño entre las láminas de la arcilla. Sin embargo, como su estabilidad es menor, estrictamente hablando son materiales intercalados pero no pilareados.

## 2.4 Hidrotalcita

La hidrotalcita fue descubierta en Suecia (1842) y fue descrita como un conjunto natural de láminas formadas por hidróxidos de magnesio y aluminio. La fórmula molecular de la hidrotalcita fue publicada por Manese en 1915 quien fue también el primero en afirmar que los iones carbonato eran esenciales para mantener este tipo de estructura. Aminoff y Broome en 1930 también reconocieron la existencia en las hidrotalcitas de simetría romboédrica y hexagonal mediante análisis por difracción de rayos X.

En 1942, Feitknecht sintetizó un gran número de compuestos que presentaban estructura de tipo hidrotalcita, a la que él denominó *doppleschichtstrukturen* (estructuras dobles laminares). Taylor determinó las características estructurales de estas hidrotalcitas y junto con Llanan y Jensen (1968) concluyeron que ambos cationes ( $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Al}^{3+}$ ) estaban localizados en la misma lámina y la molécula de agua y los iones carbonato se encontraban exclusivamente en el espacio interlaminar.

No fue hasta el año 1970 cuando se concretó que los materiales con estructura hidrotalcita podrían emplearse como catalizadores, y fue presentada la primera patente por la empresa BASF para emplear las hidrotalcitas como catalizadores para la hidrogenación catalítica.

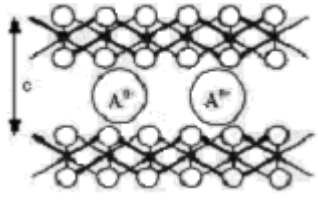
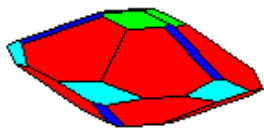

Miyata et al. (1971, 1975, 1980, 1983) han llevado a cabo estudios extensos de la síntesis y las propiedades físico-químicas de estos materiales, especialmente en reacciones de intercambio aniónico.

Las propiedades básicas de estos materiales fueron investigadas por Reichle (1986) en reacciones de polimerización mediante catálisis básica y reacciones de condensación aldólica. Las propiedades de intercambio aniónico de estos materiales han sido estudiadas extensamente por Pinnavaia (1995) en sus trabajos sobre la introducción de aniones polioxometalatos para formar hidrotalcitas pilareadas y estudiar su efecto en el comportamiento catalítico.

### 2.4.1 Características y propiedades

La hidrotalcita de fórmula  $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}] \text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  aparece en ocasiones escrita como  $[\text{Mg}_{0,75}\text{Al}_{0,25}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0,125} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  para enfatizar su relación con la brucita y presenta las propiedades que aparecen en la tabla 2-3:

**Tabla 2-3** Propiedades de la hidrotalcita

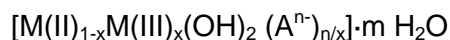
Peso molecular	603,98 g·mol <sup>-1</sup>			
Composición	Elementos		Óxidos	
	Magnesio	24,14 %	MgO	40,04%
	Aluminio	8,93%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,88%
	Hidrógeno	4,01%	H <sub>2</sub> O	35,79%
	Carbono	1,99%	CO <sub>2</sub>	7,29%
	Oxígeno	60,93%		
Cristalografía	Dimensiones celdilla unidad			
	a (distancia entre cationes en lámina)			
	3,1 Å			
	c (grosor lámina + distancia interlaminar)			
	23,1 Å			
	Sistema cristalino			
Trigonal-Hexagonal Escalenoédrico				
Propiedades físicas	Grieta	Perfecta	Dureza	2 (escala Möhs)
	Color	Incoloro o blanco	Luminiscencia	No fluorescente
	Densidad	2,06 g·cm <sup>-3</sup>	Brillo	Nacarado
	Fractura	Flexible	Veta	Blanca
Propiedades ópticas	Índice de refracción	1,49-1,53		
Localización del mineral	País	Región		
	Austria	Kraubath		
	Alemania	Niederschlag		
	Noruega	Snarum		
	Reino Unido	East Haptree		
	Suecia	Langban		
	Canada	Wakefield		

Para comprender bien la estructura de esta hidrotalcita hay que tener presente la estructura de la brucita [Mg(OH)<sub>2</sub>] en la cual el catión Mg<sup>2+</sup> se encuentra coordinado octaédricamente a seis grupos hidroxilo. Estos octaedros están dispuestos de tal manera que comparten sus caras formando láminas bidimensionales, que se mantienen unidas por fuerzas de van der Waals. Si alguna fracción de cationes Mg<sup>2+</sup> se sustituyen por cationes Al<sup>3+</sup>, se forma la hidrotalcita.

A consecuencia de esta sustitución se genera una carga residual positiva, por lo que en la región interlaminar se depositan aniones que compensarán la carga y moléculas de agua que estabilizarán la estructura.

El catión trivalente siempre se encontrará en menor cantidad que el divalente por lo que la carga residual de aquellos, obliga a que se distribuyan entre los divalentes y no puedan estar muy cerca entre ellos por la repulsión electrostática (regla de Lowestein) .

Cuando se trata de una hidrotalcita sintética se les denomina hidróxidos dobles laminares (LDH o *Layered Double Hidroxides*). La variedad de familias de materiales tipo hidrotalcita que se pueden sintetizar es enorme, siendo la fórmula general :



en la que el parámetro x indica la relación:

$$\frac{M(III)}{[M(II)+M(III)]}$$

El valor que debe alcanzar x para que se obtenga un material tipo hidrotalcita está comprendido en el intervalo 0,2 – 0,33 (S. Miyata, 1980), ya que para valores fuera de este intervalo se formarían los hidróxidos u óxidos libres del catión en exceso mezclados con la hidrotalcita. Otros autores (De Roy, 1992) han encontrado que este intervalo es 0,25 – 0,4.

Los cationes de la hidrotalcita  $Mg^{2+}$  y  $Al^{3+}$ , junto con el anión interlaminar pueden ser sustituidos por otros elementos tal y como se detalla a continuación.

Es bien conocido que al cambiar la naturaleza del catión y del anión interlaminar puede modificarse la basicidad de la hidrotalcita, la distancia entre cationes dentro de las láminas (a) y el espaciado basal (c).

La sustitución de cationes está generalmente condicionada por el tamaño iónico. No obstante, la estructura es lo suficientemente flexible como para permitir la sustitución de cationes trivalentes, divalentes o monovalentes en los huecos octaédricos cuyos radios iónicos varían entre 0,53 Å ( $Al^{3+}$ ) y 0,99 Å ( $In^{3+}$ ), aunque la síntesis de hidrotalcitas con cationes tetravalentes también ha sido propuesta (Velu, 1999). Por ello pueden utilizarse los siguientes iones:

M(II):  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  ...

M(III):  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $V^{3+}$ , ...

Los iones  $Cu^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  pueden sustituir hasta un 45% de los iones  $Mg^{2+}$ , y los iones  $Ni^{2+}$  pueden sustituir a todos los iones Mg. Los iones de  $Al^{3+}$  pueden ser sustituidos por otros iones trivalentes tales como  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  y  $V^{3+}$ .

Sin embargo aunque todos los cationes divalentes o divalentes que presenten un radio iónico similar al de  $Mg^{2+}$  pueden acomodarse en los sitios octaédricos de la estructura tipo brucita, existen cationes que aún teniendo un radio iónico adecuado no precipitan en forma de hidrotalcita y lo hacen en otras formas, como por ejemplo el cobre que lo hace en forma de malaquita  $[Cu(OH)_2 CO_3]$ . Esto se debe a que es más favorable energéticamente en este caso la formación de estructuras octaédricas distorsionadas (efecto Jahn Teller).

Cuando los cationes que forman parte de la estructura laminar son metales de transición se pueden llevar a cabo reacciones de hidrogenación de anillos aromáticos o acetilénicos (cuando se incorpora Pd), oxidaciones y epoxidaciones de olefinas (cuando llevan incorporados V, Mo o W). Como consecuencia de esta sustitución de iones Mg y Al, la hidrotalcita puede emplearse como precursor para la preparación de óxidos metálicos homogéneos o muestras metálicas con un elevado grado de dispersión sobre un soporte óxido. (Prinetto, 2000).

Las hidrotalcitas compuestas de cationes divalentes y trivalentes del mismo metal no son comunes pero existen , al menos para metales como Fe, Co y Ni, siendo las formadas por Fe(II) y Fe(III) las más estudiadas.

En cuanto a la sustitución del anión carbonato que se encuentra en la región interlaminar, debido a que se encuentra unido por fuerzas electrostáticas es reemplazado fácilmente por otros aniones en medio acuoso u orgánico como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ , heteropolianiones e incluso se pueden intercalar grandes aniones que son activos catalíticamente para la epoxidación de alquenos, tales como  $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ ,  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  y  $\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$  (Kung, 1996). Los únicos problemas que pueden surgir en la preparación de compuestos con aniones diferentes del carbonato derivan de la dificultad de evitar cualquier contaminación por  $\text{CO}_2$ , y la inestabilidad de los aniones en el intervalo de pH en el que la síntesis de compuestos tipo hidrotalcita tiene lugar. Cuando se realiza el intercambio del anión interlaminar y no se toman precauciones especiales para evitar la presencia de  $\text{CO}_2$  atmosférico (que se incorpora rápidamente al espacio interlaminar como carbonato) se forman dos fases (Labajos et al., 1992). No hay prácticamente limitaciones a la naturaleza de dichos aniones, siendo el único requisito la necesidad de que no se formen complejos fuertes con el catión presente.

Sin embargo, la composición está restringida por el parámetro  $x$  (intervalo 0,2-0,33). A medida que  $x$  aumenta se incrementa la carga positiva de las láminas que ha de ser compensada con los aniones situados en la región interlaminar. Como hay limitaciones al número de aniones que pueden introducirse en la región interlaminar se restringe al intervalo anterior. Para un valor de dicho parámetro  $x < 0.2$  los aniones son insuficientes para mantener las láminas separadas provocando el colapso. Brindley y Kikkawa señalaron que valores mayores para la relación  $\text{Mg} / \text{Al}$ , que suponen un incremento del número de octaedros que contienen Al, dirige la síntesis hacia la formación de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , y de forma análoga, valores menores de  $x$  significan una elevada densidad de carga de octaedros que contienen Mg, lo que nos lleva a obtener  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

Merece especial atención la incorporación del grupo terc-butóxido en el espacio interlaminar de la hidrotalcita por intercambio iónico. Ha despertado interés en los últimos años debido a que se ha encontrado una excelente actividad catalítica en diversas reacciones de química orgánica. (Choudary, 2001)

A propósito de las nuevas composiciones, se han descrito recientemente síntesis de arcillas aniónicas que contienen metales nobles, como rutenio, paladio o rodio. También se ha publicado nuevas reacciones: síntesis de compuestos aromáticos a partir de alcanos, hidrogenación selectiva de anhídrido maleico hasta butirolactona (para producir nuevos disolventes sin cloruros), descomposición de  $\text{N}_2\text{O}$ , oxidación parcial de metano para formar gas de síntesis y la reducción selectiva (SCR) de  $\text{NO}$  hasta amoníaco, como posible alternativa barata para las zeolitas con Cu, fundamentalmente para la Cu-ZSM-5.

Las moléculas de agua y los aniones se sitúan en el espacio interlaminar, las propiedades físicas y estructurales evidencian que se encuentran desordenadas, con lo que se piensa que existe un estado cuasi-líquido. El contenido en agua depende de la temperatura, la presión de vapor del agua y la naturaleza de los aniones presentes. Por ejemplo, las arcillas catiónicas que contienen nitratos o carbonatos pueden perder sobre un tercio del agua interlaminar a temperaturas bajas ( $< 373 \text{ K}$ ). Además, los sólidos microcristalinos pueden adsorber una gran cantidad de agua en la superficie de los cristales, unido este fenómeno al de las reacciones de deshidratación y deshidroxilación. La máxima cantidad de agua interlaminar puede ser calculada a partir de los centros presentes en la configuración de átomos de oxígeno, restando los centros ocupados por los aniones.

#### 2.4.2 Síntesis

Las estructuras de las arcillas aniónicas dependen de un gran número de variables como la naturaleza y la relación de los cationes, el tipo de anión interlaminar, la cantidad de agua

interlaminar, la morfología cristalina y el tamaño del cristal. Sólo algunas de estas variaciones aparecen en la naturaleza, sin embargo en los materiales obtenidos sintéticamente, pueden estudiarse un elevado número de variables lo que hace posible obtener materiales útiles para cada aplicación.

Las arcillas aniónicas y por lo tanto las hidrotalcitas, son sintetizadas por diversas técnicas. Esto no significa que sea fácil preparar compuestos puros, sino que se pueden utilizar diferentes métodos en función de la composición requerida. Los principales métodos de síntesis son: precipitación a pH constante, también llamada coprecipitación para indicar que todos los cationes precipitan simultáneamente, en una relación fija para las disoluciones de reactivos, precipitación a pH variable, reacciones de deposición / precipitación, síntesis hidrotérmica, intercambio aniónico, reconstrucción estructural, métodos electroquímicos, o reacción de hidrólisis.

La coprecipitación es el método más útil para preparar grandes cantidades de materiales. A pesar de ello, en algunos casos, las condiciones de coprecipitación adecuadas no son necesarias, teniendo en cuenta que la presencia de una mezcla de cationes varía las condiciones de pH para la precipitación con respecto a las de los cationes puros, los tratamientos hidrotérmicos y/o de envejecimiento pueden provocar condiciones de precipitación a través de reacciones de disolución/coprecipitación y que en algunos casos no es necesario obtener sólidos puros sino que la presencia de otras especies tiene efectos positivos.

La coprecipitación debe ser llevada a cabo bajo condiciones de baja o elevada sobresaturación; las primeras son el método más usado y requiere mecanismos experimentales controlados. Las condiciones más comúnmente utilizadas son: pH: 7-10, temperatura: 333-353 K, bajas concentraciones de los reactivos, flujos lentos de reactivos, un lavado con agua caliente y un secado a temperaturas bajas (393 K).

Junto con los factores estructurales, parecen importantes otros parámetros en la precipitación de estos materiales. Sin embargo, algunos de ellos son de importancia limitada, por ejemplo, no se observa ningún efecto de la temperatura y el procedimiento de envejecimiento. Sin embargo, el calentamiento de precipitados que contienen cobre causa la destrucción parcial de la estructura de la hidrotalcita con la consiguiente formación de las fases tipo-malaquita. Por el contrario, es muy importante el valor de pH en el cual ocurre la precipitación o el método de variación del pH, que puede modificar tanto la naturaleza como las propiedades de los sólidos obtenidos. Los valores óptimos del pH indicados para la preparación de la mayoría de estas arcillas se encuentra en el intervalo de 8 a 10. Elevados valores de pH suponen la disolución del aluminio y de algunos otros iones y favorecen la segregación de fases, al igual que la formación para los iones de  $\text{Cu}^{2+}$  de  $\text{CuO}$ . Por otro lado, a pH bajos, la síntesis transcurre por un mecanismo más complejo y no se completa, como se indica por las diferencias entre la composición química de las fases obtenidas y las de las disoluciones iniciales. Además, el pH de precipitación determina la cristalinidad de los precipitados que contienen Cr, probablemente a causa de la tendencia de los iones  $\text{Cr}^{3+}$  para formar complejos oligoméricos.

De esta manera, en las arcillas aniónicas es posible incorporar iones  $\text{Li}^+$  o el inestable  $\text{V}^{3+}$  e incluso un elevado número de aniones posibles: aniones inorgánicos y orgánicos, iso y heteropolianiones, aniones complejos y complejos metalorgánicos. No hay prácticamente ninguna limitación en la naturaleza de los aniones, los cuales no deben formar complejos fuertes con el catión presente en el material. El problema de preparar compuestos con aniones que no sean los carbonatos, es su inestabilidad en el intervalo de pH en el cual ocurre la síntesis, tal y como ocurre con los heteropolianiones tipo Keggin.



### 2.4.3 Descomposición térmica y efecto memoria

La descomposición térmica de las arcillas aniónicas es interesante, ya que a partir de ella se obtienen óxidos mixtos de interés industrial en aplicaciones catalíticas o de otro tipo. Estas transiciones dependen cualitativamente y cuantitativa de muchos factores tales como la naturaleza y las cantidades relativas de los cationes, el tipo de aniones, la cristalinidad y la atmósfera de calefacción (para cationes de valencia variable como  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ , etc.). Por ejemplo, la temperatura de la eliminación del anión se produce a 473K para los bromatos, de 1200-1240K para los sulfatos. Además, la calefacción de arcillas aniónicas en aire o nitrógeno provoca la formación de espinelas estequiométricas y óxidos divalentes. La formación de espinelas depende considerablemente de la naturaleza de los cationes; por ejemplo  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  se forma a menor temperatura que  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  (873K en vez de 1173K), con una pequeña influencia de la atmósfera de calefacción.

De esta forma, hay un intervalo entre la temperatura de descomposición de la arcilla aniónica y la formación de la espinela (que se caracteriza mediante patrones de difracción de rayos X), en el cual se forman fases metaestables, generalmente poco cristalinas. Estas fases se han nombrado en la bibliografía de diversas formas (óxidos mixtos tipo NaCl, fases tipo-espinela, óxidos mixtos o disoluciones de óxidos mixtos), coincidiendo todos los autores en el hecho de que todos los óxidos mixtos presentan estructuras mixtas desordenadas, y contienen un exceso de cationes divalentes en comparación a las cantidades presentes en las espinelas estequiométricas.

El análisis mediante microscopía electrónica de barrido sugiere que durante la descomposición térmica el vapor de agua y el dióxido de carbono escapan a través de los huecos en la superficie, sin cambios apreciables en la morfología del cristal o la relación  $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$  de las capas tipo brucita. De acuerdo con este mecanismo, el área superficial aumenta considerablemente y posteriormente un incremento de la temperatura origina la formación de la espinela estequiométrica provocando un descenso brusco en el área superficial.

Las propiedades más interesantes de estos óxidos mixtos se resumen en los siguientes puntos: área superficial específica en el intervalo 100-300  $\text{m}^2/\text{g}$ , interdispersión homogénea de los elementos térmicamente estables incluso en condiciones reductoras, con la formación de muy pequeños y estables cristales metálicos. Los procedimientos de impregnación para la preparación de los catalizadores metálicos normalmente no consiguen elevadas dispersiones del metal, efectos sinérgicos entre los elementos, debido a la elevada dispersión, lo que favorece por ejemplo, el desarrollo de propiedades básicas o hidrogenantes inusuales. Hay que señalar que las propiedades básicas de los materiales dependen fundamentalmente de la composición y la temperatura de calcinación del material y efecto de memoria.

Una de las propiedades más interesantes que presentan los materiales con estructura de hidrotalcita es que después de someterse a calcinación pueden recuperar su estructura original al ponerse en contacto con disoluciones que contienen el anión inicial u otro diferente e incluso en determinadas condiciones se puede producir al ponerlo en contacto con vapor de agua o  $\text{CO}_2$ . Es el llamado efecto memoria (Cavani, 1991) Esta reconstrucción será completa si se ha producido la calcinación a bajas temperaturas. Si contiene metales de transición en su estructura es más difícil que se produzca la reconstrucción que si contiene cationes con una configuración electrónica determinada (d0 o d10), probablemente debido a la estabilidad proporcionada por la espinela formada. Este método permite obtener una base sólida de Brönsted de fuerza básica moderada pero suficiente para catalizar varias reacciones de interés en química orgánica (condensación aldólica, condensación de Knoevenagel, adición de Michael, etc.). (Rives, 1995).

#### 2.4.4 Basicidad

Como se ha comentado en la sección anterior la basicidad que presentan las hidrotalcitas puede ser modificada cambiando la naturaleza del catión laminar o de los aniones interlaminares. Las arcillas aniónicas exhiben propiedades básicas, sensiblemente más bajas que las de los óxidos mixtos obtenidos en su descomposición térmica.

Esta basicidad se pone de manifiesto al someter las hidrotalcitas a calcinación porque se deshidroxilan y descarbonatan mostrando propiedades de base sólida de Lewis. Pero también las hidrotalcitas se pueden rehidroxilar con lo que mostrarían propiedades de base sólida de Brönsted moderada, pero suficiente para poseer propiedades catalíticas en algunas reacciones como condensación aldólica, reacción de Michael, reacciones de reducción de compuestos carbonílicos.

Al someter a las hidrotalcitas a tratamiento térmico se pone de manifiesto la basicidad debida a tres tipos de centros:

- ❑ Grupos hidroxilos terminales (se comportan como centros básicos de Brönsted).
- ❑ Pares ácido – base ( $O^{2-}$  -  $M^+$ ). En este caso  $O^{2-}$  sería el centro básico y el catión  $M^+$  el centro ácido.
- ❑ Oxígenos terminales:  $O^{2-}$ .

La fuerza de los sitios básicos en las hidrotalcitas calcinadas a 600°C es 150 veces mayor que en el caso de MgO puro (también calcinado a 600°C), siendo los valores del área específica en la hidrotalcita calcinada a 600°C entre 3 y 4 veces mayor.

Constantino (1995) ha estudiado el comportamiento básico de distintas hidrotalcitas modificando el anión interlaminar ( $CO_3^{2-}$ ,  $OH^-$ ,  $Cl^-$  y  $SO_4^{2-}$ ), utilizándolas en la reacción de conversión del 2-metil-3-buten-2-ol (MBOH). Así mismo sometió a las hidrotalcitas a tratamiento térmico para comprobar en que estado exhibían mejores propiedades básicas. Concluyó que las hidrotalcitas eran menos reactivas que los óxidos mixtos metálicos producidos al calcinarlas y que las hidrotalcitas que contienen como anión interlaminar carbonatos e hidroxilos muestran mayor basicidad que la que contiene el ion cloruro, lo que destaca la importancia de la naturaleza del anión interlaminar.

Las medidas de desorción térmica programada de  $CO_2$  realizadas por Béres et al. (1999) revelan la existencia de dos tipos de centros de adsorción sobre estos materiales: los primeros centros básicos débiles; correspondientes a picos de adsorción a baja temperatura (303-523K), que también se encuentran en el óxido de aluminio y centros fuertemente básicos; correspondientes a los picos de adsorción a altas temperaturas (523-700K). Estos centros, sólo son distinguibles para la hidrotalcita Mg-Al calcinada y también aparecen en el MgO. Los picos de desorción son anchos excepto para el caso del pico obtenido a alta temperatura para el MgO, lo que pone de manifiesto la distribución no uniforme de centros básicos de Lewis que se pueden atribuir a iones con grandes diferencias en su densidad electrónica debido al diferente poder de polarización del entorno.

Los centros de un catalizador heterogéneo básica actúan a partir de tres mecanismos:

- ❑ Abstracción de un protón

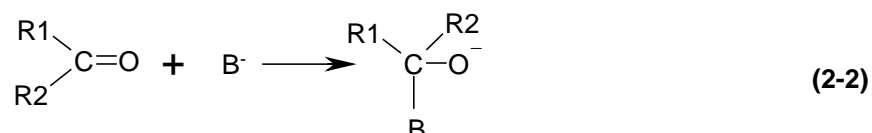
En la superficie de los sólidos básicos existen centros activos que actúan como bases. Estos centros abstraen protones de las moléculas de reactivo (AH) para

formar carbaniones ( $A^-$ ). El centro básico sobre la superficie del sólido  $B^-$  actúa como base de Brönsted.



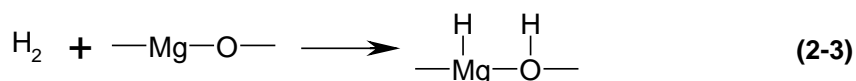
□ Activación de los reactivos sin abstracción del protón

Reactivos como las cetonas y aldehídos se activan con bases sin la transferencia de un protón. En este caso los centros básicos  $B^-$  actúan como base de Lewis.



□ Acción simultánea de centros básicos y ácidos

Un ejemplo es el óxido de magnesio.



#### 2.4.5 Aplicaciones de las hidrotalcitas y de los materiales derivados

Los materiales tipo hidrotalcita despiertan en la actualidad un interés elevado debido a sus aplicaciones como catalizadores, precursores de catalizadores, adsorbentes e intercambiadores iónicos. Este interés se encamina en gran medida a la obtención de productos en química fina con un impacto ambiental menor que los existentes en la actualidad.

El estudio de reacciones orgánicas catalizadas por hidrotalcitas ha atraído especial atención porque presenta ventajas importantes como son la fácil modificación de la estructura porosa y superficial, fácil de separación del medio de reacción, área superficial en el intervalo 100-300 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, como es un catalizador reutilizable, dispersión homogénea de sus elementos, efectos sinérgicos entre los elementos que la componen lo que favorece sus propiedades básicas y efecto de memoria, lo que permite la reconstrucción del material en condiciones suaves. Además la calcinación de estos materiales permite obtener catalizadores específicos para cada reacción.

En realidad los materiales descarbonatados y deshidroxilados obtenidos por activación de los correspondientes hidróxidos dobles laminares catalizan una gran variedad de reacciones orgánicas. En catálisis básica se pueden utilizar las propias arcillas aniónicas tipo hidrotalcita, o los óxidos mixtos metálicos que se obtienen en su calcinación, catalizan gran cantidad de reacciones:

- Soporte de catalizadores de Ziegler en la polimerización de olefinas H. Müller-Tamm, 1971-BASF)
- Condensación aldólica entre compuestos carbonílicos (M. Campanati, 2004) .
- Reacción de Wittig para la síntesis de alquenos, por interacción de una sal de fosfonio con una cetona o un aldehído (M. Sychev, 2001).

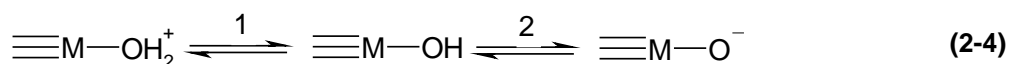
- Condensación de Knoevenagel de benzaldehído con compuestos que poseen grupos metilénicos activados (U. Constantino, 2003).
- Condensación de Claisen-Schmidt mediante la cual se sintetizan chalconas, utilizadas en la industria farmacéutica (Guida, 1997).
- Alquilación de compuestos aromáticos por alcoholes (A.H. Padmasri, 2002).
- Reacción de oxidación de Baeyer-Villiger de varias cetonas usando oxígeno molecular y benzaldehído, y como catalizadores compuestos tipo hidrotalcita que incorporan pequeñas cantidades de iones metálicos de transición (U.R. Pillai, 2003).
- Condensación de Michael.

## 2.5 Óxidos mixtos

Los catalizadores basados en óxidos son muy utilizados en los procesos químicos con múltiples aplicaciones: oxidación selectiva o total, deshidrogenación, conversión  $\text{NO}_x$  (G. Centi, 2001). Más de un tercio de la producción catalítica está basada en los catalizadores tipo óxidos, aparte de su uso como soporte de otros componentes. Aproximadamente un cuarto de la producción de compuestos orgánicos procede de oxidaciones selectivas. Un informe reciente: "Technology Vision 2020: The Chemical Industry" muestra que la oxidación es una de las áreas tecnológicas de mayor aplicación ya que combina las mejoras científicas con los beneficios económicos.

Los óxidos binarios se clasifican como ácidos, bases o anfóteros. Este concepto de ácido-base es bastante empírico y vago (Portier, 2003). Un óxido se puede definir según su electronegatividad y su dureza química  $\eta$ . Esta última se define, para el caso de elementos químicos con orbitales s y p, como la diferencia energética entre la parte inferior de un orbital metálico vacío  $ns^0$  (banda de conducción) y la parte superior de un orbital lleno en el átomo de oxígeno  $2p^6$  (banda de valencia). La electronegatividad  $\chi$ , es equivalente a la energía del nivel Fermi  $E_f$ . Para los óxidos de elementos de transición la situación es más compleja y se debe aplicar con cuidado este modelo. Un óxido básico fuerte como  $\text{Cs}_2\text{O}$  posee unos valores para la electronegatividad y la dureza química bajas. La basicidad de un anión es función de la acidez del catión al que está unido el cual induce su polarización. De esta manera, los aniones poseen diferente fuerza básica dependiendo del catión que lo acompañe. Diferentes autores han calculado la basicidad de los óxidos: (J.A. Duffy, 1993; W. Smith, 1987)

En términos generales, la química que sucede en la superficie de los óxidos anfotéricos se rige por interacciones ácido-base (H.A. Al-Abadleh, 2003). El comportamiento ácido-base de los grupos hidroxilo superficiales se ilustra en la siguiente figura:



donde M indica el catión metálico, 1 se corresponde al equilibrio en condiciones ácidas y 2 al equilibrio en condiciones básicas.

La acidez del óxido se relaciona con la electronegatividad del catión: cuanto más electronegativo sea, más ácido es el óxido. Algunos óxidos de interés se clasifican según su acidez:  $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 > \text{SiO}_2 > \text{MgO}$ . Esta disminución en el carácter ácido de los cationes en la serie anterior parece dependiente del pequeño radio iónico y la baja electronegatividad, mientras que la disminución en las propiedades básicas de los oxígenos se ha relacionado

con el grado de covalencia de los compuestos, de manera que estos óxidos se clasifican: MgO como básico,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  como ácidos y  $\text{SiO}_2$  como óxido neutro, basándose en la adsorción de piridina (Morrison, 1990).

Una de las estructuras más complejas de los óxidos es la espinela, una combinación de diferentes cationes. En la *espinela normal* la mitad de los centros octaédricos y 1/8 de los centros tetraédricos se ordenan en una estructura f.c.c. (cúbica centrada en las caras), según la fórmula  $[\text{A}]^{\text{tet}}[\text{B}_2]^{\text{oct}}\text{O}_4$ . Mientras que en la *espinela inversa*,  $[\text{B}]^{\text{tet}}[\text{A,B}]^{\text{oct}}\text{O}_4$ , los centros octaédricos se ocupan por una mezcla de cationes.

El óxido de magnesio, MgO, posee una estructura NaCl, y es el óxido más común con esa estructura, con un valor para el parámetro de celda de 4,21 Å.

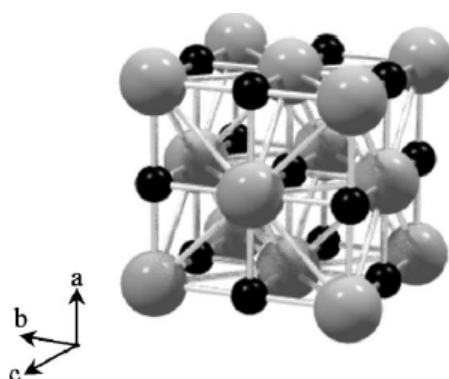


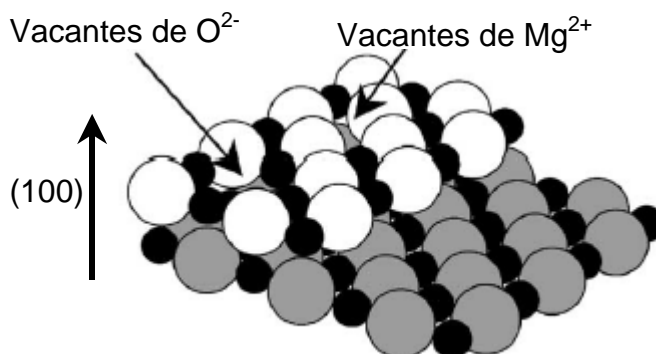
Figura 2-8 Celda unidad del MgO.

Tabla 2-4 Especificaciones del cristal de MgO

Nombre del mineral	Periclase
Estructura cristalina	Cúbica
Grupo espacial	225
Parámetros del cristal (Å)	$a=4,21$
Volumen de celda ( $\text{cm}^3$ )	$74,7 \cdot 10^{-24}$
Densidad calculada por D.R.X. ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	3,58
Posiciones atómicas en el cristal	Mg(4b):(0.5, 0.5, 0.5) O(4a):(0,0,0)

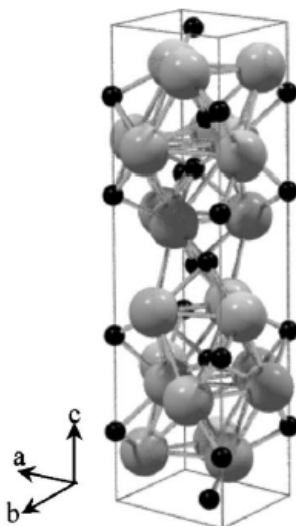
El plano (100) es el más estable en la superficie de la magnesia y otros óxidos con la estructura del NaCl. Este plano induce al crecimiento epitaxial de un gran número de metales, lo que permite utilizar este óxido como soporte.

Los óxidos con este tipo de estructura presentan principalmente dos tipos de defectos, que son vacantes de cationes y de oxígeno, estas últimas son las más habituales. Este fenómeno se puede cuantificar mediante desorción térmica programada de  $\text{CO}_2$  (H.A. Al-Abadleh, 2003).



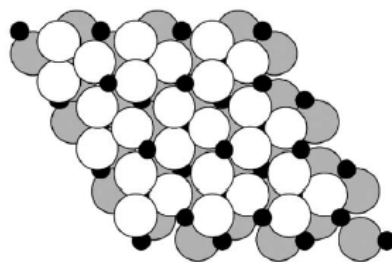
**Figura 2-9** Defectos superficiales sobre la superficie del plano (100) en el MgO.

En los óxidos se produce la adsorción de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  y este proceso varía la estabilidad de los materiales. Por ejemplo, C. Duriez y col. (1990), han comprobado que la adsorción de vapor de agua sobre la superficie del MgO genera daños irreversibles en su superficie. Algunos autores han demostrado que sólo los defectos de la superficie del sólido son hidroxilados. Entre las fases más conocidas de la alumina se encuentran la  $\alpha$  y la  $\gamma$ . Ambas fases son estables a temperatura y presión ambientales.

**Figura 2-10** Celda unidad para  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .**Tabla 2-5** Especificaciones del cristal de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 

<b>Nombre del mineral</b>	Corundum
<b>Estructura cristalina</b>	Hexagonal
<b>Grupo espacial</b>	167
<b>Parámetros del cristal (Å)</b>	a=4,76 c=12,99
<b>Volumen de celda (<math>\text{cm}^3</math>)</b>	$255 \cdot 10^{-24}$
<b>Densidad calculada por D.R.X. (<math>\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}</math>)</b>	3,99
<b>Posiciones atómicas en el cristal</b>	Al(12c): $\pm (0,0, 0.352)$ , $\pm (0,0, 0.852)$ , O(18e): $\pm (0.306,0,0.25)$ , $\pm (0,0.306,0.25)$ $\pm (-0.306,-0,306,0.25)$

El mineral corundum aparece en la naturaleza. El plano (001) en  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ha sido el plano más estudiado. Se supone que este plano en condiciones ambientales debe estar limitado por planos con oxígenos que se estabilizan cuando se encuentran totalmente hidroxilados.



**Figura 2-11** Estructura superficial del plano (0001) en la  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Los círculos blancos representan los átomos de oxígeno en la primera capa, mientras que los grises son átomos de oxígeno en una capa inferior. Los círculos negros representan los cationes  $\text{Al}^{3+}$ .

La hidroxilación de la alúmina ha sido estudiada teórica y experimentalmente. Este fenómeno transforma los centros ácidos de Lewis del sólido inicial en centros básicos de Lewis por las superficies hidroxiladas. Si la superficie es hidroxilada totalmente el corundum se transforma en gibbsita:  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . (P.J. Eng, 2000) en sus estudios indican que la superficie hidratada de la alúmina es un intermedio entre  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\gamma$ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

## 2.6 Ensayos catalíticos en la determinación de la actividad catalítica

Para determinar la actividad de un catalizador no es suficiente caracterizarlo desde el punto de vista físico-químico; es necesario llevar a cabo ensayos en condiciones de operación similares a las de los procesos industriales, obteniéndose también información acerca de la conversión y la selectividad de los productos de reacción. La información acerca de las características de los centros activos recogida de los ensayos permite completar la caracterización de los catalizadores.

La actividad de las superficies puede determinarse utilizando las reacciones patrón apropiadas. En algunos casos, el ensayo está relacionado con el tipo de especies presentes en el sólido, mientras que en otros está relacionado con la identificación cuantitativa de las mismas. Otras reacciones proporcionan información acerca de la existencia de alguna limitación de tipo no químico que afectan a los centros activos, como las diferentes limitaciones estéricas asociadas a los mismos.

Existen múltiples reacciones que transcurren mediante mecanismos ácidos y básicos y que pueden ser utilizadas por tanto como reacciones patrón para evaluar los sólidos básicos. Destacan las siguientes reacciones: deshidrogenación– deshidratación de alcoholes, alquilación de la cadena lateral de alquilbencenos y heteroaromáticos, reducción de 2-metil-3-butanol (MBOH) y monoetanolamina (MEA), isomerización del doble enlace de los alquenos y la condensación aldólica de Knoevenagel y de Michael.

Dentro de todas las reacciones catalizadas por sólidos básicos la descomposición del 2-propanol, que puede ser catalizada tanto por ácidos como por bases, de manera que permite determinar la naturaleza de los centros activos de los materiales sintetizados. Se ha utilizado en la determinación de las propiedades ácido-básicas de los óxidos. En presencia de catalizadores básicos, el isopropanol se deshidrogena para formar acetona y en presencia de sólidos ácidos, se deshidrata hasta propileno.

La reacción presenta además como ventajas, frente a otras reacciones que podrían utilizarse, que transcurre en fase gaseosa, teniendo los ensayos mayor grado de reproducibilidad; es una reacción por otra parte que no precisa de centros básicos fuertes, por lo que podrá determinar la fortaleza de bases moderadas como es el caso de la hidrotalcita y sus materiales derivados. Otras ventajas son su sencillez, rapidez, que todos los productos son comerciales, y la posibilidad de análisis mediante cromatografía de gases.

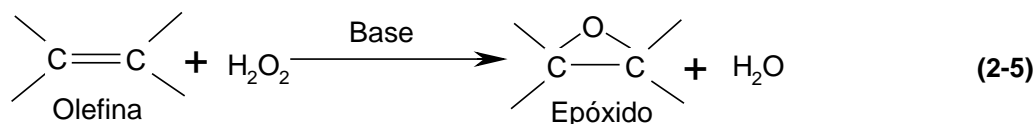
Otra interesante reacción donde la selectividad cambia en presencia de catalizadores básicos es la alquilación de bencenos alquilsustituídos con metanol, carbono de dimetilo o 2-propanol. Los catalizadores ácidos se dirigen a la alquilación del núcleo aromático, mientras que con sólidos básicos la alquilación ocurre en la cadena lateral.

La isomerización de 2,3-dimetil-1-buteno es una reacción test muy útil para la determinación de las actividades relativas de sólidos básicos fuertes; sin embargo los sólidos básicos débiles son inactivos para esta reacción. Esta reacción se utiliza debido a que presenta un mecanismo sencillo, ya que transcurre a través de un intermedio aniónico alílico formado por la abstracción de un protón del reactivo por los centros básicos. Ya que los pKa para los alquenos son muy elevados, esta reacción es útil para caracterizar bases fuertes (Y. Ono, 1999).

## 2.7 Procesos de química fina

### 2.7.1 Epoxidación

La reacción de epoxidación consiste en la adición de un oxígeno al doble enlace de un alqueno para formar el epóxido correspondiente y una molécula de agua, según la reacción.



La primera epoxidación se llevó a cabo por Prileschajew en 1909 en el Polytechnie Institute de Varsovia cuando convirtió el diisobutileno en su correspondiente olefina utilizando ácido benzoico. Fue en la primera mitad del siglo XX cuando se confirmó la importancia comercial de la epoxidación.

Los epóxidos pueden prepararse mediante diversos métodos incluyendo la oxidación de olefinas con oxígeno y peróxido de hidrógeno, ciclohdrohalogenaciones o ciclaciones con un grupo halógeno saliente.

#### 2.7.1.1 Propiedades y aplicaciones de los epóxidos

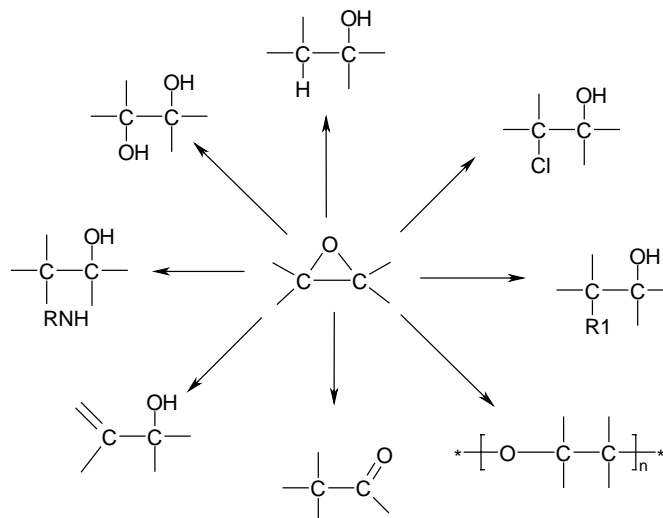
Los epóxidos son compuestos que contienen un anillo formado por tres miembros: dos carbonos y un oxígeno. El miembro más sencillo de la serie es el óxido de etileno,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ , siendo éste y el óxido de propileno los dos epóxidos más comunes. Los epóxidos son generalmente líquidos y poseen un olor parecido al éter. El anillo oxigenado aumenta su punto de ebullición respecto al del hidrocarburo o del éter análogo, siendo el efecto más pronunciado para los epóxidos de cadena más corta. Los epóxidos son más solubles en agua y en disolventes polares que en los correspondientes hidrocarburos o éteres. El enorme interés en la síntesis de epóxidos se debe a que ellos son intermedios en reacciones de gran interés de química fina.

Los epóxidos tienen una gran afinidad por los hidrógenos lábiles y este fenómeno les permite participar en una gran variedad de reacciones útiles. Su análogo el éter de cadena abierta, se caracteriza por ser inerte a la mayoría de los reactivos; sin embargo, los epóxidos son susceptibles de ser atacados por casi todos los reactivos nucleófilos conocidos, tales como acetales, acetilenos, ácido carboxílico, ácidos minerales, alcoholes, aldehídos, alquilhaluros, amidas, aminas, amoniaco, anhídridos, aromáticos, haluros de boro, carbaniones, disulfuro de carbono, ditiofosfatos, epóxidos, haluros de Friedel-Crafts,



halógenos, halohidrinas, hidrógeno, hidracina, sulfuro de hidrógeno, cianuro de hidrógeno, hidroperóxidos, iminas, cetonas, malonatos, mercaptanos, nitrilos, ácido nítrico, organometálicos, peróxidos, fenoles, tetracloruro de silicio, sulfitos, sulfóxidos, óxidos de azufre, tiosulfatos, haluros de titanio y agua.

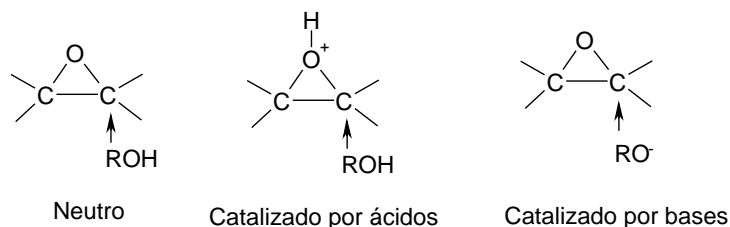
En la figura 2-12 se muestran algunos de los posibles productos derivados de los epóxidos.



**Figura 2-12** Productos derivados de los epóxidos (R1=cadena alquílica, arílica)

No todos los epóxidos pueden llevar a cabo todas estas reacciones, sino que dependerá de la estructura del óxido, del disolvente, del catalizador utilizado y de la naturaleza de los otros reactivos. Los epóxidos más reactivos, como los óxidos de propileno y etileno, si que pueden llevar a cabo todas estas reacciones.

Las reacciones de apertura del anillo se producen por mecanismos iónicos, siendo una posible excepción la hidrogenación catalítica. El enlace que se rompe es el enlace carbono-oxígeno más polar, y las reacciones normalmente se llevan a cabo utilizando disolventes polares. Un epóxido puede sufrir apertura bimolecular del anillo mediante nucleófilos aniónicos. Esta reacción transcurre a través de un ataque nucleófilo, con el oxígeno del éter actuando como grupo saliente interno. La sustitución afecta al carbono menos sustituido y esta posibilidad se denomina *regioselectividad*. Para que se produzca la apertura del anillo del óxido existen tres posibilidades: ataque por un alcohol (neutro), una base o un ácido. La apertura tiene configuración trans.



**Figura 2-13** Posibilidades para la apertura del anillo del epóxido

Los epóxidos son intermediarios de productos industriales y de laboratorio, como resinas epoxi, tensioactivos, pinturas, adhesivos, sustancias bioactivas. La principal razón de su importancia sintética es la posibilidad de generar a partir de ellos compuestos con regio y estereoselectividad. Los epóxidos terminales son especialmente interesantes, mientras que

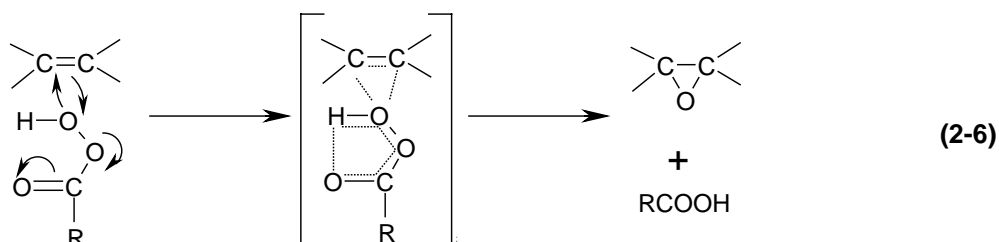
los epóxidos sustituidos se utilizan en la síntesis de compuestos de química fina más elaborados (B.M. Choudary, 1998)

### 2.7.1.2 Componentes de un sistema de epoxidación

En la reacción de epoxidación se consideran el agente oxidante, el catalizador y el sustrato.

En la reacción de epoxidación de olefinas se pueden utilizar diversos agentes oxidantes. El ácido peroxicarboxílico se utiliza habitualmente como reactivo estequiométrico en la epoxidación en reacciones desde un punto de vista tanto industrial como científico. Otros oxidantes utilizados son: dioxiranos, alquilhidroperóxidos, peróxido de hidrógeno, hipoclorito sódico y oxígeno. La mayoría de los oxidantes presentan la desventaja de la formación de subproductos en la reacción que deben ser separados de los epóxidos.

El método más ampliamente utilizado en la producción de epóxidos a partir de alquenos es la reacción de Prilezhaev que utiliza ácido peroxicarboxílico y el mecanismo propuesto por P.D. Bartlett (1950) es el generalmente aceptado, que supone un estado de transición bicíclico.



El agua oxigenada es el agente oxidante ideal, ya que es barato y de fácil uso, y el agua es su único subproducto. En condiciones básicas el agua oxigenada reacciona a partir del radical hidroperóxido ( $\text{HOO}^\cdot$ ) (Aramendía, 2001). El agua oxigenada es un reactivo nucleófilo, capaz de oxidar en reacciones de sustitución electrófilos débiles con deficiencia electrónica, cuya actividad se incrementa en combinación con óxidos metálicos de transición y ácidos de Lewis.

El peróxido de hidrógeno y los hidroperóxidos orgánicos pertenecen a la familia de los oxidantes más importantes comercialmente (Moiseev-review) y se caracterizan por su alta eficiencia atómica, lo que les permite situarse en los primeros puestos de los agentes oxidantes.

El enlace oxígeno-oxígeno posee una energía de disociación de  $20\text{-}50 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ . La reactividad de estos compuestos está relacionada con la posibilidad de formar productos más estables. La debilidad de este enlace es inusual y es posiblemente consecuencia de la estructura molecular y electrónica de las moléculas de peróxido y del relativamente elevado carácter electronegativo de los átomos de oxígeno. Estos compuestos se descomponen con facilidad debido a diferentes agentes: calor, tratamiento mecánico o fricción. Los peróxidos orgánicos son excepcionalmente susceptibles de descomponerse en presencia de ciertos catalizadores.

El agua oxigenada ofrece numerosas ventajas: es uno de los oxidantes conocidos más potentes, más fuerte que el cloro, el dióxido de cloro, el permanganato potásico, con un potencial de oxidación igual a 1,8 mV.

El oxígeno es otro de los oxidantes más utilizados. La principal ventaja del uso de oxígeno es su bajo coste y la ausencia de subproductos de la oxidación y por ello el oxígeno se encuentra entre los oxidantes más importantes a escala industrial. Sin embargo, este oxidante necesita ser activado con un catalizador adecuado para cada caso, ya que es un agente oxidante débil y poco selectivo. Como ejemplo de su uso puede citarse la oxidación del etileno es oxidado a gran escala utilizando un catalizador heterogéneo,  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

La epoxidación con hidroperóxidos se comenzó a aplicar debido a sus posibilidades en la epoxidación asimétrica. Este método queda restringido para alcoholes alílicos (T. Katsuki, 1980; K.B. Sharpless, 1985).

El terc-butilhidroperóxido (TBHP) se emplea en la epoxidación catalítica de olefinas lineales y cíclicas. Se utiliza industrialmente para la síntesis de óxido de propileno. Algunas de las ventajas del TBHP como agente oxidante en la epoxidación de olefinas son: su alta estabilidad térmica, su mayor seguridad en su utilización que el peróxido de hidrógeno o el ácido percarboxílico, no tiene problemas de corrosión, su pH neutro, es un agente oxidante selectivo, así como su buena solubilidad en disolventes no polares y que el subproducto de la reacción (tert-butanol) se puede separar fácilmente por destilación.

Los catalizadores que pueden llevar a cabo en la epoxidación de manera eficiente epoxidan son: óxidos mixtos soportados ( $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ), zeolitas ( $\text{Ti-}\beta$ ,  $\text{Ti-MCM-41}$ ), arcillas pilareadas con vanadio, complejos de metales de transición, destacando  $\text{Mo(VI)}$  y vanadio (V), titaniosilicalita y catalizadores homogéneos heterogenizados entre otros.

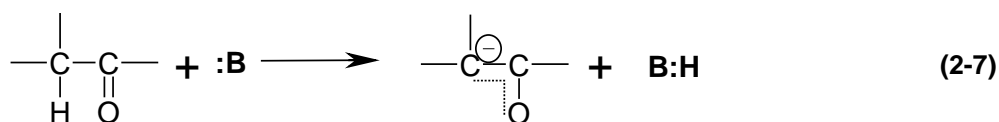
Entre los sustratos destacan los alcoholes alílicos y homoalílicos y los compuestos carbonílicos insaturados por la gran atención que han recibido. La gran variedad de catalizadores disponibles permite la epoxidación selectiva de la mayoría de las olefinas sustituidas. Los mecanismos de la epoxidación heterogénea están todavía poco desarrollados, lo que provoca un diseño de los catalizadores de manera empírica. Un elevado potencial para el futuro desarrollo en este área se centra en la heterogeneización de catalizadores homogéneos para la epoxidación asimétrica. Los requisitos indispensables para el desarrollo de catalizadores heterogéneos en la epoxidación son, además de buenos rendimientos catalíticos y la utilización de un oxidante barato, la reutilización y la resistencia a la lixiviación de los componentes activos.

### *2.7.2 Reacciones de condensación*

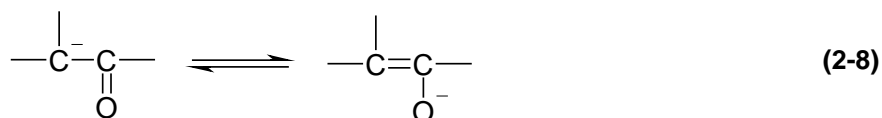
Hay un gran número de reacciones que se agrupan con el nombre de condensaciones, en ellas se produce el ataque de un carbanión sobre un grupo carbonilo. En cada caso, este carbanión se genera prácticamente del mismo modo: la abstracción de un hidrógeno por una base en posición  $\alpha$  respecto a un grupo electrófilo.

El grupo carbonilo también se encuentra en compuestos que no son aldehídos que no son aldehídos ni cetonas – por ejemplo, ésteres – en los que confiere acidez a los hidrógenos  $\alpha$ , con la consiguiente formación de carbaniones. Sin embargo, dado que estos hidrógenos  $\alpha$  son sólo débilmente ácidos, los carbaniones resultantes son muy básicos y extremadamente reactivos. En estas reacciones se comportan como nucleófilos, y como tales pueden atacar a un carbono para formar enlaces entre dos de ellos.

La ionización de un hidrógeno  $\alpha$  debido a la abstracción de un protón por el catalizador básico se puede representar:



El carbanión generado es un híbrido de resonancia de dos estructuras:



Esta resonancia sólo es posible por la participación del grupo carbonílico. Tal resonancia es imposible para carbaniones resultantes de la ionización de hidrógenos  $\beta$ ,  $\gamma$ , etc., de compuestos carbonílicos saturados. Por consiguiente, el grupo carbonílico afecta a la acidez de los hidrógenos  $\alpha$  de la misma forma que a la acidez de los ácidos carboxílicos, ayudando a acomodar la carga negativa del anión.

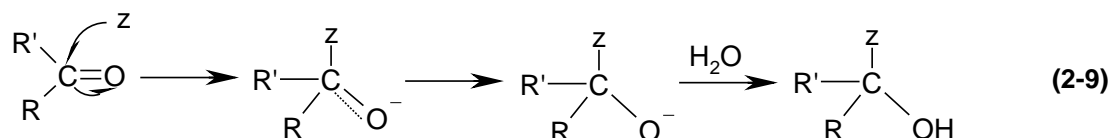
El ataque de este carbanión sobre otro grupo carbonílico, se debe a que este grupo posee las siguientes propiedades:

- Proporciona un sitio para la adición nucleófila
- Aumenta la acidez de los átomos de hidrógenos unidos al carbono  $\alpha$ .

Estos dos efectos concuerdan con la estructura del grupo carbonilo y se deben de hecho a lo mismo: la capacidad del oxígeno para acomodar una carga negativa.

El grupo carbonilo posee un doble enlace carbono-oxígeno. Como los electrones  $\pi$  móviles son fuertemente atraídos por el oxígeno, el carbono carbonílico es deficiente de electrones, mientras que el oxígeno es rico en ellos. Por ser plana, la parte de la molécula que lo contiene queda disponible al ataque tanto por arriba como por abajo, en dirección perpendicular al plano del grupo, por lo que este grupo polarizado es muy reactivo.

Dado que la etapa clave en estas reacciones es la formación de un enlace con el carbono carbonílico deficiente en electrones – electrófilo – este grupo es más susceptible al ataque por reactivos nucleofílicos ricos en electrones; esto es, por bases.



Una descripción más realista de la reactividad del grupo carbonilo puede obtenerse estudiando el estado de transición para el ataque de un nucleófilo. En el reactivo, el carbono es trigonal, en el estado de transición, el carbono comienza a adquirir la configuración tetraédrica que tendrá el producto y los grupos unidos a él se acercan entre sí. Se produce entonces un impedimento estérico moderado en esta reacción, es decir, los grupos más voluminosos, tenderán a resistir más la aglomeración entre ellos que los más pequeños. Sin

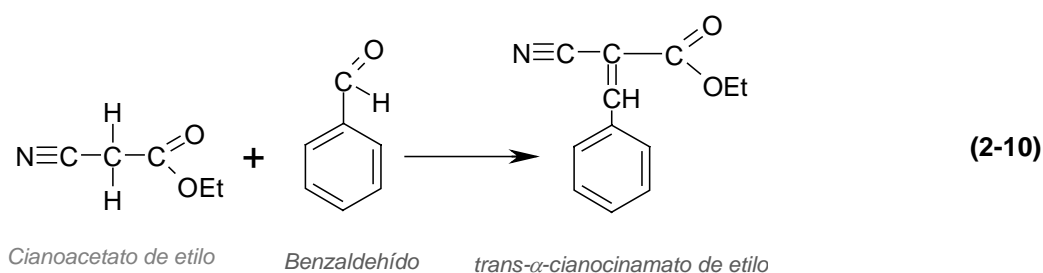
embargo, el estado de transición es relativamente accesible y esta falta de aglomeración relativa es precisamente la que justifica que el grupo carbonilo sea accesible al ataque

En el estado de transición, el oxígeno comienza a contener los electrones y la carga negativa que tendrá el producto final. La tendencia del oxígeno a adquirir electrones – su capacidad para soportar una carga negativa – es la verdadera causa de la reactividad del grupo carbonilo ante los nucleófilos, haciendo que la polaridad del grupo carbonilo no sea la causa de la reactividad, sino tan sólo otra manifestación de la electronegatividad del oxígeno.

En estas reacciones el reactivo que no contiene hidrógenos  $\alpha$  se mezcla en primer lugar con el catalizador y luego se agrega a esta mezcla lentamente un compuesto carbonilo con hidrógenos  $\alpha$ . Así en todo momento sólo hay una concentración muy baja del compuesto carbonílico ionizable, por lo que el carbanión que genera, reacciona casi exclusivamente con la otra sustancia carbonílica.

### 2.7.2.1 Condensación de Knoevenagel

Los ésteres del ácido cianoacéticos reaccionan con facilidad con los aldehídos y cetonas, en condiciones básicas, obteniéndose diésteres  $\alpha,\beta$ - insaturados. Se puede representar de la siguiente forma:



La transformación es semejante a la condensación aldólica y condensaciones análogas de enolatos de ésteres con aldehídos y cetonas. En esta reacción en particular, uno de los reactivos no contiene hidrógenos en  $\alpha$  - aldehídos aromáticos o formaldehído, de modo que es incapaz de autocondensarse. En este caso, sólo se necesitan catalizadores débilmente básicos, debido a la elevada acidez de los ésteres cianoacéticos. Esta reacción es más eficaz con aldehídos, aunque a veces se emplea con cetonas.

En una variante de esta reacción se utiliza el ácido malónico con una amina (piridina) como catalizador. Esta versión de la condensación de Knoevenagel es eficaz con los aldehídos, puede emplearse con las cetonas, pero los rendimientos son bajos en general.

Cuando se lleva a cabo la reacción entre el benzaldehído y el cianoacetato de etilo, no se forman otros productos distintos del de condensación de Knoevenagel. Sin embargo, cuando la reacción transcurre entre el benzaldehído y el malonato de dietilo se forman otros productos debidos a las reacciones sucesivas de adición de moléculas de malonato de dietilo al doble enlace del producto de la condensación de Knoevenagel. De forma análoga sucede cuando se lleva a cabo la reacción entre el benzaldehído y el cianoacetato de etilo, además de la reacción de Knoevenagel se producen otras como la adición de Michael, la condensación de Claisen, la ciclación de dos moléculas de acetoacetato de etilo y la condensación aldólica.



medicamentos antimalaria, antiinflamatorios, citotóxicos, anticarcinógenos, diuréticos, espasmolíticos, antibióticos y bactericidas.

La síntesis de chalconas mediante la condensación de acetofenona y benzaldehído se puede llevar a cabo, bien mediante catálisis ácida o a través de catálisis básica. Numerosos autores han ensayado esta reacción: Noyce (1955), Climent (1995), Guida (1997), López (2002), Yamin (1998)

Cuando se emplea un catalizador sólido básico, el mecanismo por el que transcurre esta reacción consiste en la abstracción de un protón por el centro básico del catalizador, lo que conlleva la pérdida de un hidrógeno  $\alpha$  y la posterior formación un carbanión. Este carbanión, nucleófilo, reacciona con el átomo de carbono del grupo carbonilo del benzaldehído, electrófilo, dando lugar al enlace carbono-carbono y a su correspondiente oxoanión.

Este oxoanión capta el protón previamente cedido, originando el alcohol correspondiente. Por último, se produce la eliminación del grupo hidroxilo, dando lugar a un doble enlace  $C=C$ , y se regenera el centro activo del catalizador, con la consiguiente formación de una molécula de agua.

## 2.8 Objeto y alcance de la presente investigación

El objeto del presente trabajo de investigación ha sido la síntesis de materiales tipo hidrotalcita con diferentes composiciones y cationes de síntesis y su aplicación en reacciones de química fina, como son la epoxidación de olefinas y procesos de condensación.

El programa de investigación propuesto para alcanzar dicho objetivo incluye las siguientes etapas:

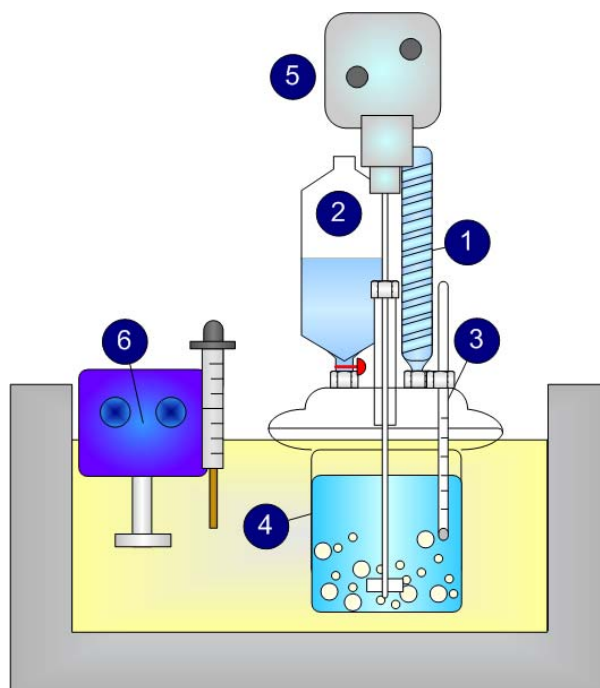
1. Estudio bibliográfico
2. Montaje y puesta a punto de las instalaciones experimentales donde llevar a cabo la síntesis de materiales, ensayo catalítico y procesos de química fina
3. Estudio de la síntesis de materiales tipo hidrotalcita de composición Mg-Al. Se investigó el método, la velocidad de agitación, el orden de adición de reactivos y el tiempo de envejecimiento durante el proceso de síntesis.
4. Estudio de la síntesis de materiales tipo hidrotalcita Mg-Al de diferentes composiciones.
5. Estudio de la síntesis de materiales tipo hidrotalcita con diferentes cationes:  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $NH_4^+$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  y  $Cr^{3+}$ .
6. Estudio de la actividad catalítica de los catalizadores obtenidos mediante el ensayo catalítico de descomposición de isopropanol.
7. Aplicación de los mejores catalizadores obtenidos en la epoxidación de ciclohexeno realizándose el estudio de la influencia de las variables de operación: método de epoxidación, olefina, temperatura de reacción, temperatura de calcinación, naturaleza del agente activante, naturaleza del disolvente.
8. Estudio cinético de la epoxidación de ciclohexeno.

9. Estudio de la reutilización del catalizador en la epoxidación de ciclohexeno.
10. Aplicación de los mejores catalizadores obtenidos, en la condensación de Knoevenagel y aldólica.



3

## Instalación





### 3. Instalaciones experimentales

#### 3.1 Síntesis de materiales

El equipo experimental utilizado para la síntesis de materiales tipo hidrotalcita, que se esquematiza en la figura 3-1, es un sistema discontinuo constituido por los siguientes elementos:

##### Sistema de adición - precipitación

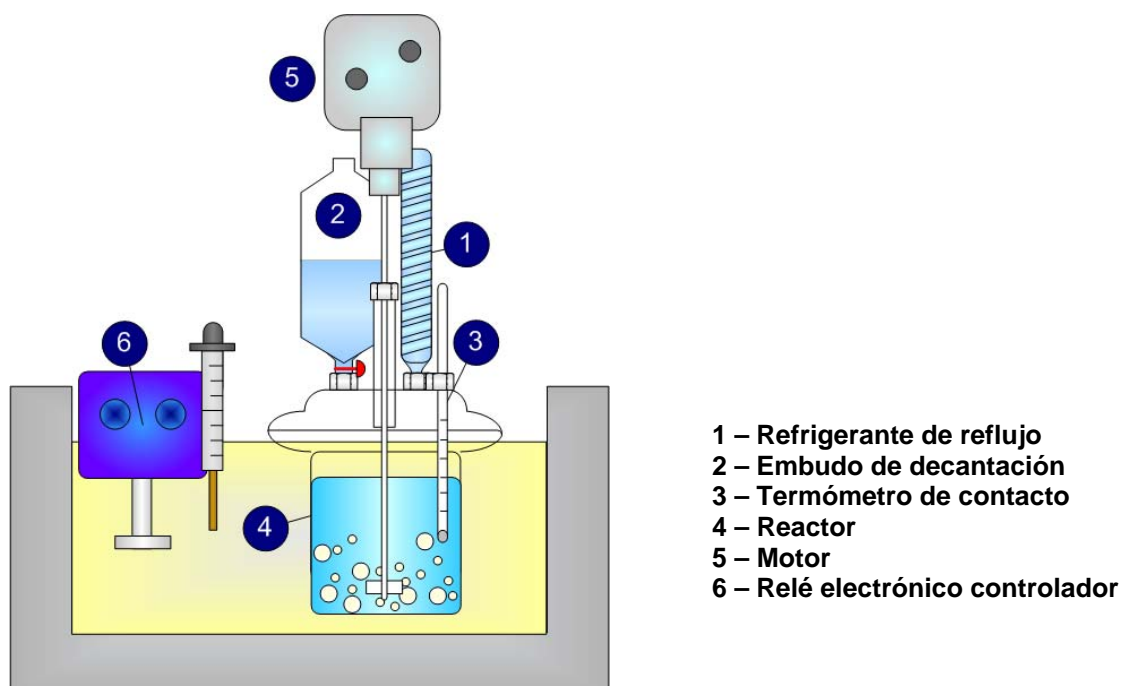
Está formado por un recipiente de vidrio Pyrex cilíndrico de dos litros de capacidad ④, que actúa como un reactor de mezcla completa. En la parte superior del recipiente se sitúa una tapa de vidrio con cinco bocas esmeriladas. En la boca central (29/32) se coloca una varilla agitadora unida a un motor ⑤, en las bocas laterales se sitúan el embudo de decantación (14/23) de vidrio Pyrex ②, un termómetro ③ y el refrigerante de reflujo (14/23) ①, quedando el resto de bocas cerradas.

##### Sistema de calefacción

El reactor se sumerge en un recipiente de acero que contiene aceite de silicona (Rhodorsil 47/v/300) como fluido calefactor. El baño lleva incorporado una resistencia eléctrica para la calefacción, un termómetro de contacto y un relé electrónico controlador ⑥. La temperatura del baño se mantiene en 65°C.

##### Sistema de agitación

El sistema de agitación está constituido por un motor monofásico ⑤, con control mecánico de la velocidad de agitación en el intervalo 25-2000 r.p.m. El motor acciona un agitador de paletas de vidrio que permite la mezcla completa de los reactivos de síntesis. La velocidad de agitación es de 200 r.p.m.



**Figura 3-1** Instalación experimental para la síntesis de las hidrotalcitas

### 3.2 Reacciones en fase gas

En la figura 3-2 se muestra un esquema de la instalación experimental utilizada para la realización del ensayo catalítico, que consiste en una reacción en fase gas en un lecho fijo que opera en continuo.

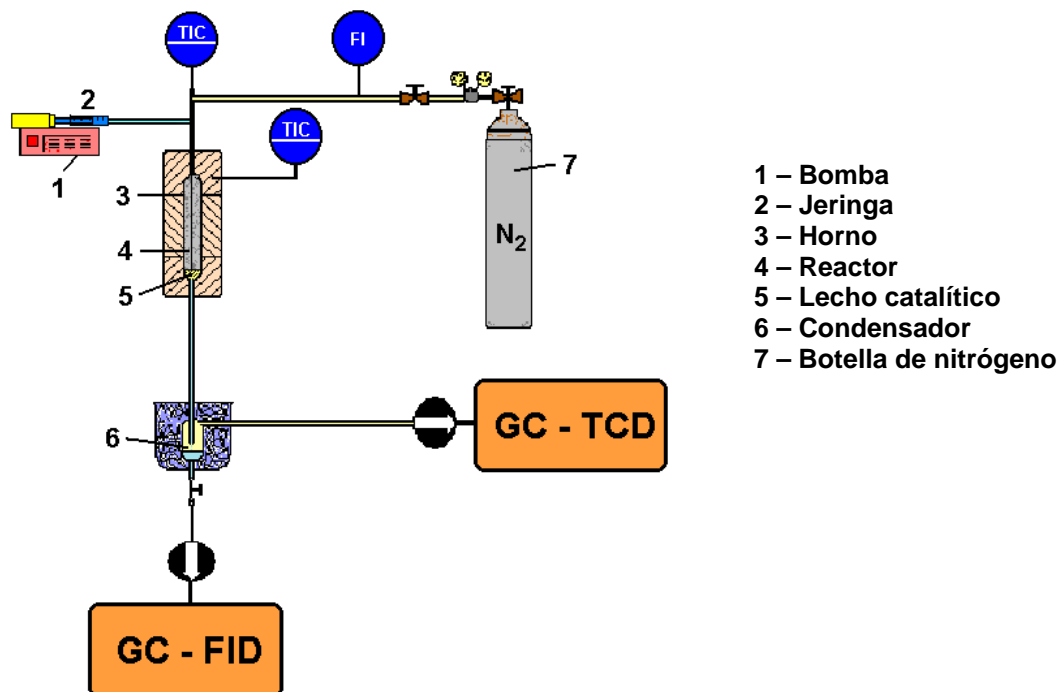


Figura 3-2 Instalación experimental para el ensayo catalítico

Para la descripción se divide en cinco partes:

#### Sistema de alimentación de gases

Los reactivos líquidos se vaporizan en una corriente de nitrógeno que actúa como diluyente. La corriente de nitrógeno procede de una botella de nitrógeno ⑦ conectada a un manorreductor de baja presión. La corriente de nitrógeno atraviesa un rotámetro que permite fijar su caudal antes de la entrada del reactor por la parte superior del reactor.

#### Sistema de alimentación de reactivos

El elemento principal de la línea de alimentación de líquidos es la bomba pistón ①, de caudal regulable, cuyo émbolo actúa sobre una jeringa ②, de vidrio Pyrex de 20 mL. La conducción de salida de la jeringa tiene un diámetro nominal de 1/16 pulgadas, lo que permite la alimentación del reactivo por la parte superior del reactor.

#### Reactor

El reactor empleado es del tipo lecho fijo con flujo descendente. Consiste en un reactor tubular ④ construido en acero inoxidable 18/8 de 25 mm de diámetro nominal y 26,6 cm de longitud. El catalizador ⑤ se sitúa en la parte inferior del reactor sobre un lecho de lana de vidrio, de forma que la parte superior del reactor queda libre, constituyendo la zona de precalentamiento y vaporización del reactivo. En la parte superior del reactor se insertan lateralmente las conducciones de entrada de los reactivos líquidos y

gaseosos, y axialmente un tubo estrecho que sirve de vaina del termopar (TI). La parte inferior del reactor va unida a una conducción por la que salen los productos de reacción pasando al sistema de recogida de los mismos.

### Sistema de calefacción y control de temperatura

El reactor se calienta mediante un horno ③ con resistencias eléctricas. La medida de la temperatura del lecho catalítico se realiza mediante un termopar de cromel-alumel (TI). El control de la temperatura en el reactor se realiza asignando como punto de consigna 350°C que corresponde a la medida de la temperatura en el lecho catalítico.

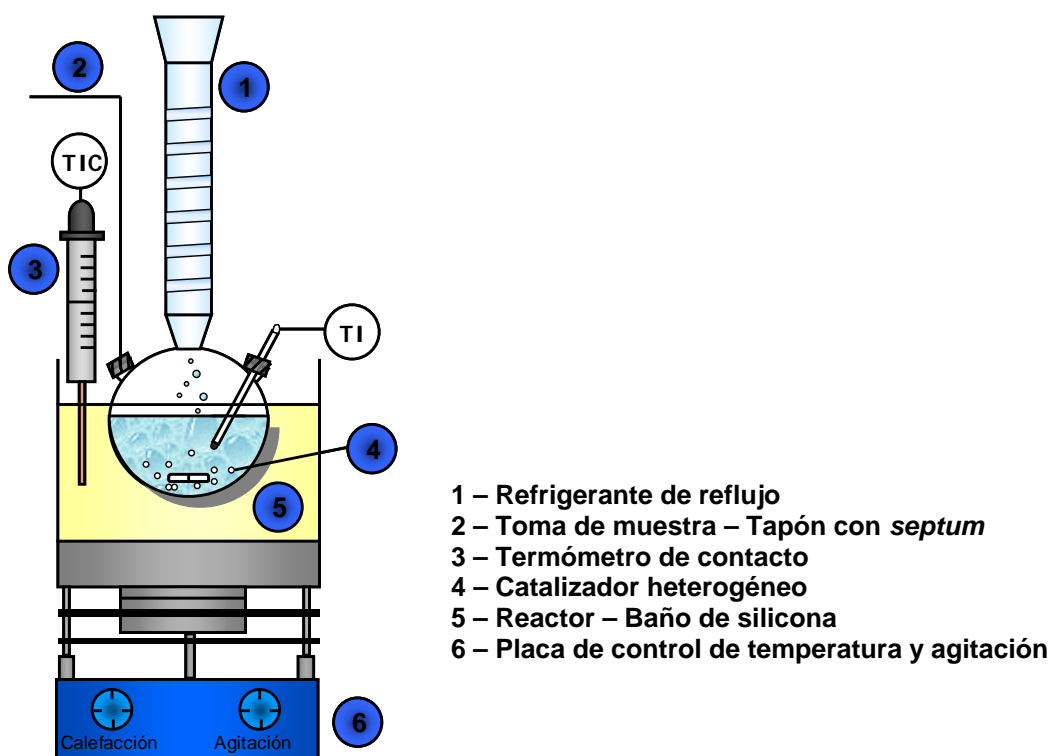
### Sistema de recogida y análisis de los productos de la reacción

Los vapores que salen del reactor se enfrían en un condensador ⑥, que consiste en un baño externo de agua con hielo, que recoge los productos líquidos, mientras que el nitrógeno y los productos no condensados se recogen por la parte superior del mismo en una bolsa de muestreo de gases. Estos productos se analizan en un cromatógrafo de gases Varian, dotado de dos detectores, uno de ionización de llama (F.I.D.), que permite analizar los productos condensados y otro detector de conductividad térmica (T.C.D.) mediante el que se analizan los compuestos de la fase gaseosa.

## 3.3 Reacciones en fase líquida

### 3.3.1 Reacciones de epoxidación de olefinas

Las reacciones de epoxidación se realizan en un sistema de reacción de tanque agitado en discontinuo y a reflujo. En la figura 3-3 se muestra un esquema de la instalación que básicamente consta de tres partes:



**Figura 3-3** Instalación experimental para las reacciones en fase líquida

## Reactor

El reactor de vidrio Pyrex es de forma esférica, tiene una capacidad de 100 cm<sup>3</sup> y posee 3 bocas de vidrio esmerilado. Una de estas conexiones, de dimensiones 14/23, se acopla a un refrigerante de reflujo que permite condensar y devolver al reactor los posibles vapores que provienen de la mezcla de reacción. Otra boca (14/23) permite extraer muestras líquidas a lo largo de la reacción a través de un *septum* de silicona acoplado a un tapón SLV-15. La última de las bocas (14/23) se utiliza para introducir un termómetro que permite conocer la temperatura de reacción. El reactor se sumerge en un baño de silicona y se sujeta mediante pinzas a una barra unida a la placa calefactora – agitadora. Las muestras líquidas para el análisis cromatográfico se extraen del reactor por el *septum* con una jeringa Hamilton 1710RN gu 22S/51mm/psi de 100 µL.

## Sistema de calefacción – agitación

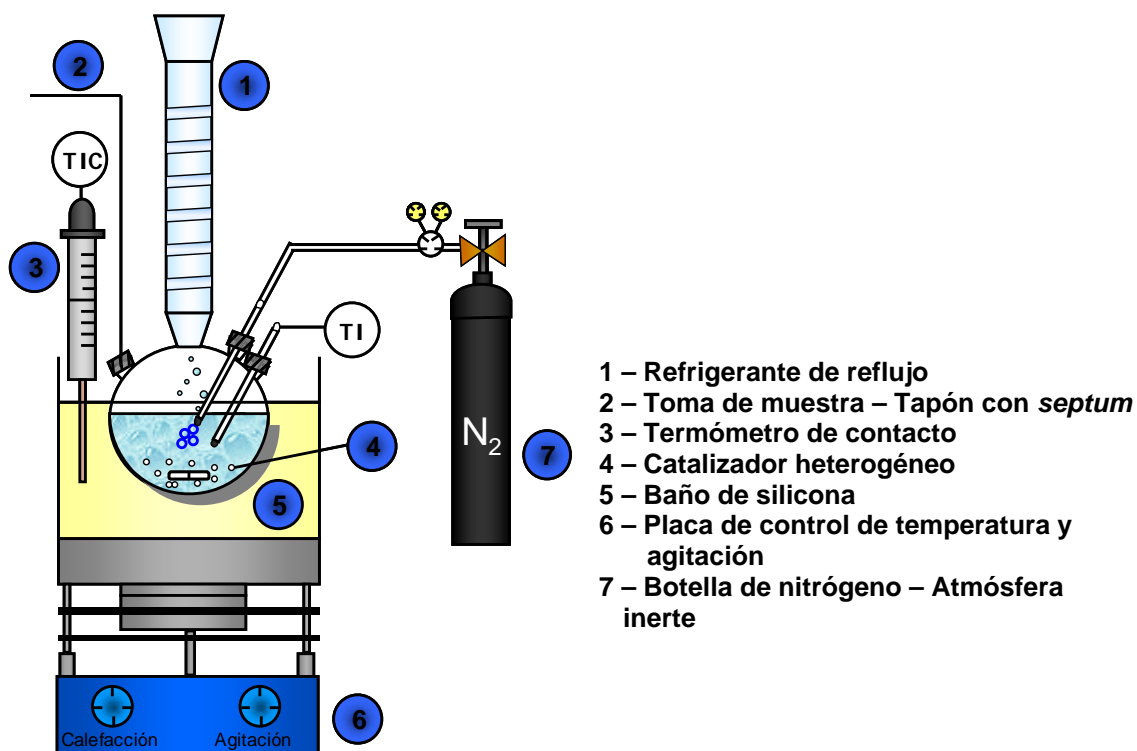
Consta de una placa calefactora - agitadora marca Selecta/Agimatic, que dispone de un termómetro de contacto para el control de la temperatura, con un intervalo de medida de 0 a 100°C. Sobre la placa se sitúa un baño de silicona y la temperatura del mismo se mantiene a 60°C gracias a un termómetro de contacto de mercurio introducido en el baño de silicona.

## Sistema de refrigeración

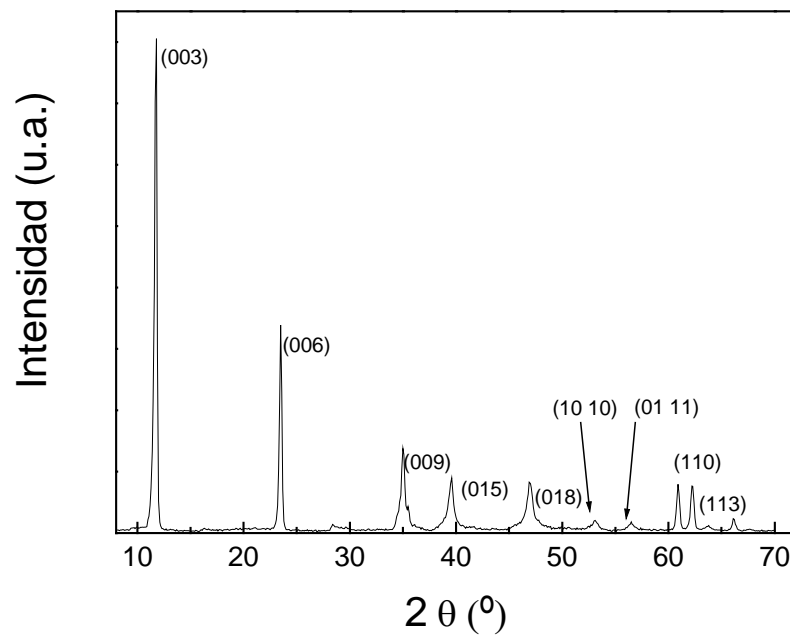
Está constituido por un refrigerante en espiral con conducciones de entrada y salida de agua (fluido frío procedente de la corriente de abastecimiento) conectada a una pila.

### 3.3.2 Reacciones de condensación

El sistema experimental para las reacciones de condensación es análogo al dispositivo utilizado para las reacciones de epoxidación de olefinas. La principal diferencia es la necesidad de una atmósfera no oxidante, en las reacciones de condensación que utilizan benzaldehído como reactivo, para evitar su transformación en ácido benzoico. Para ello se trabaja en atmósfera de nitrógeno, que se alimenta de forma continua a partir de una botella de acero provista de un manorreductor de baja presión. El flujo de gas se controla manualmente para evitar el arrastre de reactivos pero a la vez impedir la entrada de aire en el sistema de reacción. En una boca del reactor se acopla una unión de vidrio, a la que se conecta la unión metálica de 1/8" que proviene del manorreductor de la botella de nitrógeno.



**Figura 3-4** Instalación experimental para las reacciones de condensación







## 4. Materiales, procedimientos y técnicas de caracterización

### 4.1 Materiales

#### 4.1.1 Síntesis de materiales tipo hidrotalcita

Para llevar a cabo la síntesis de materiales tipo hidrotalcita se han utilizado los reactivos cuyas propiedades se muestran en la tabla 4-1:

**Tabla 4-1** Reactivos utilizados en la síntesis de materiales tipo hidrotalcita

Compuesto	Fórmula	Pm (g·mol <sup>-1</sup> )	Pureza (%p/p)	Referencia comercial
Carbonato sódico	NaCO <sub>3</sub>	105,99	99	Panreac 141648
Cloruro de aluminio hexahidratado	AlCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	241,45	98	Panreac 141097
Cloruro de magnesio hexahidratado	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	203,3	99,5	Panreac 191396
Hidróxido sódico	NaOH	40,00	98	SDS 1040517
Nitrato amónico	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	80,04	98	Alfa Aesar 12563
Nitrato de aluminio nonahidratado	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	375,14	98	Aldrich 23,797-3
Nitrato de bario tetrahidratado	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	261,35	99	Fluka 11791
Nitrato de calcio tetrahidratado	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	236,15	99	Aldrich 23,712-4
Nitrato de cobalto (II) hexahidratado	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	291,03	99	Panreac 121258
Nitrato de cobre (II) trihidratado	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	241,60	100	Alfa Aesar 12523
Nitrato de cromo (III) nonahidratado	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	400,15	99	Aldrich 23,925-9
Nitrato de hierro (III) nonahidratado	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	404,00	99,99	Aldrich 25,422-3
Nitrato de magnesio hexahidratado	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	256,41	100	Aldrich 23,715-5
Nitrato de manganeso (II) tetrahidratado	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	251,01	97	Fluka 63547
Nitrato de níquel (II) hexahidratado	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	290,81	99	Panreac 131444
Nitrato de zinc hexahidratado	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	297,47	100	Panreac 141784
Sulfato de hierro (II) heptahidratado	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	278,02	99	Panreac 131362

#### 4.1.2 Ensayo catalítico: descomposición de isopropanol

Se emplea nitrógeno en la reacción de descomposición de isopropanol como gas inerte y gas de arrastre. El nitrógeno se obtiene envasado en botella de acero a una presión de 200 bar(Praxair 114) y con una pureza de 99,998%(v/v).

En la tabla 4-2, se muestran las propiedades de los compuestos líquidos de la descomposición de isopropanol.

**Tabla 4-2** Reactivos utilizados en la descomposición de isopropanol

Compuesto	Fórmula	Pm (g·mol <sup>-1</sup> )	Densidad (g·mL <sup>-1</sup> )	Pureza (%v/v)	Referencia comercial
2-propanol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	60,1	0,785	99,5	Aldrich 19,076-4
Acetona	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	58,08	0,791	99,5	Aldrich 17,912-4

#### 4.1.3 Reacción de epoxidación de olefinas

Las propiedades de los compuestos utilizados en las reacciones de epoxidación de olefinas aparecen en la tabla 4-3.

**Tabla 4-3** Reactivos y productos utilizados en la epoxidación de olefinas

Compuesto	Fórmula	Pm (g·mol <sup>-1</sup> )	Densidad (g·mL <sup>-1</sup> )	Pureza (%v/v)	Referencia comercial
1,2 -dicloroetano	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl	98,96	1,253	> 99	Fluka 03540
1-octeno	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	112,22	0,715	98	Aldrich 0408-6
2-propanol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	60,1	0,785	99,5	Aldrich 19,076-4
Acetonitrilo	CH <sub>3</sub> CN	41,05	0,786	99,9	SDS 00637G21
Benzamida	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NO	121,14	-	99*	Aldrich 13,582-8
Benzonitrilo	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> N	103,12	1,004	> 99	Aldrich B895-9
Ciclohexeno	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	82,15	0,811	99	Aldrich 12,543-1
Dodecil sulfato sódico	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> NaO <sub>4</sub> S	288,38	-	> 99*	Fluka 71727
Epóxido de ciclohexeno	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	98,15	0,97	98	Aldrich C 10,250-4
Epóxido de octeno	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	128,22	0,835	97	Fluka 45364
Etanol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	46,07	0,789	99,5	Panreac 121086
Isobutiramida	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NO	87,12	1,013	99,8*	Aldrich 14,443-6
Isobutironitrilo	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCN	69,11	0,772	99,6	Aldrich 53,824-8
Metanol	CH <sub>3</sub> OH	32,04	0,792	99,8	Panreac 131091
N,N-dimetilformamida	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CONH	73,10	0,944	100	Aldrich 27,054-7
Peróxido de hidrógeno	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	34,02	1,11	35*	Aldrich 34,988-7

\*Pureza (%p/p)

#### 4.1.4 Reacciones de condensación

Las propiedades de los compuestos utilizados en las reacciones de condensación aparecen en la tabla 4-4:

**Tabla 4-4** Reactivos utilizados en las reacciones de condensación

Compuesto	Fórmula	Pm (g·mol <sup>-1</sup> )	Densidad (g·mL <sup>-1</sup> )	Pureza (%v/v)	Referencia comercial
Acetofenona	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	120,15	1,027	≥ 99	Fluka 00790
Acetona	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	58,08	0,791	99,5	Aldrich 17,912-4
Benzalacetona	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O	146,19	-	≥ 98*	Fluka 11960
Benzaldehído	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHO	106,12	1,044	99+	Aldrich B133-4
Cianoacetato de etilo	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> N	113,12	1,063	100	Aldrich E1,842-5
Trans-α-cianocinamato de etilo	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> N	201,22	-	99*	Aldrich 27,273-6

\*Pureza (%p/p)

#### 4.1.5 Otros materiales

En la tabla 4-5, se detallan las propiedades de algunos catalizadores comerciales utilizados en este trabajo.

**Tabla 4-5** Propiedades de los catalizadores comerciales utilizados

Compuesto	Fórmula	Pm (g·mol <sup>-1</sup> )	Pureza (%v/v)	Referencia comercial
Boehmita	AlOOH	60	100	Sasol 11126
Magnesia	MgO	40,31	98	Aldrich 24,338-8
Hidrotalcita comercial	[Mg <sub>0,66</sub> Al <sub>0,33</sub> (OH) <sub>2</sub> ](CO <sub>3</sub> ) <sub>0,165</sub>	-	-	Süd-Chemie Hsa696

#### 4.1.6 Materiales empleados en las técnicas analíticas

Las características de los gases utilizados en el análisis cromatográfico de las reacciones ensayadas aparecen en la tabla 4-6:

**Tabla 4-6** Propiedades de los gases utilizados en el análisis cromatográfico

Compuesto	Presión (bar)	Pureza (%v/v)	Referencia comercial
Helio	200	99,999	Praxair 904
Hidrógeno	190	99,999	Praxair 125
Aire	200	20.4 – 21.4 v/v de O <sub>2</sub> 99,998	Praxair 133

En el análisis cromatográfico HPLC se utilizaron en la preparación de fases móviles acetonitrilo, cuyas propiedades se detallan en la tabla 4-7:

**Tabla 4-7** Propiedades de los compuestos para cromatografía líquida de alta resolución

Compuesto	Fórmula	Pm (g·mol <sup>-1</sup> )	Densidad (g·mL <sup>-1</sup> )	Pureza (%v/v)	Referencia comercial
Acetonitrilo	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	41,05	1,344	99,9	SDS 0063721

En la tabla 4-8 se detallan los reactivos utilizados en la determinación cuantitativa de  $\text{H}_2\text{O}_2$  mediante el método basado en espectroscopia ultravioleta de absorción a 410 nm:

**Tabla 4-8** Propiedades de los reactivos para la determinación de  $\text{H}_2\text{O}_2$

Compuesto	Fórmula	Pm (g·mol <sup>-1</sup> )	Densidad (g·mL <sup>-1</sup> )	Pureza (%v/v)	Referencia comercial
Ácido sulfúrico	$\text{H}_2\text{SO}_4$	98,07	1,83	96	Fluka 17025
Sulfato amónico	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	132,14	-	99,5	Merck 855 4353
Sulfato de titanilo	$\text{TiOSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$	159,96	-	15*	Aldrich 49,537-9

\*Pureza (%p/p)

En las técnicas de caracterización se han empleado los gases cuyas propiedades aparecen en la tabla 4-9:

**Tabla 4-9** Propiedades de los materiales empleados en las técnicas de caracterización

Compuesto	Presión (bar)	Pureza (%v/v)	Referencia comercial
Helio (T.P.D., T.G.)	200	99,996	Praxair 903
Amoníaco (T.P.D.)	200	99,999	Praxair
$\text{CO}_2$ (T.P.D.)	200	99,99	Praxair
Aire (T.G.)		99,998	Praxair 133
Helio (Isotermas de $\text{N}_2$ .)	200	99,998	Praxair
Nitrógeno (Isotermas de $\text{N}_2$ .)	200	99,998	Praxair 114

En la técnica de resonancia magnética nuclear de  $^{27}\text{Al}$  se utiliza como referencia una sal de aluminio cuyas propiedades se resumen en la tabla 4-10.

**Tabla 4-10** Propiedades de los reactivos para la determinación de  $\text{H}_2\text{O}_2$

Compuesto	Fórmula	Pm (g·mol <sup>-1</sup> )	Pureza (%v/v)	Referencia comercial
Sulfato de amonio y aluminio	$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$	453,33	99,999	Aldrich 20,256-8

\*Pureza (%p/p)

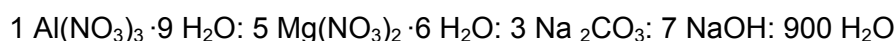
## 4.2 Procedimientos experimentales

### 4.2.1 Síntesis de materiales derivados de la hidrotalcita

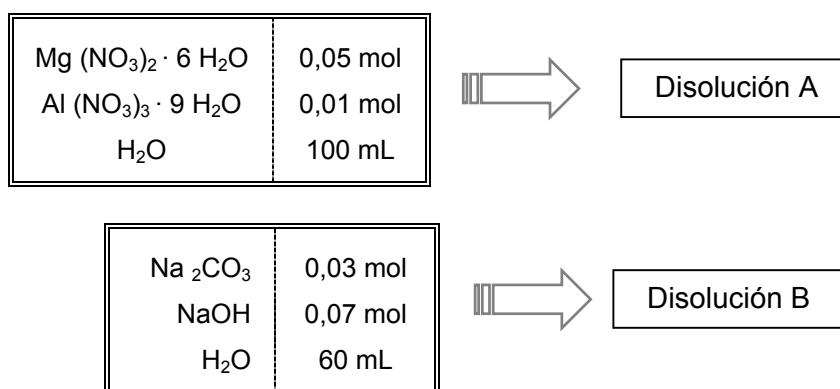
#### 4.2.1.1 Método de los nitratos, Yamaguchi (1999)

En el caso de la hidrotalcita, el método de síntesis (K. Yamaguchi, 1999) comienza con la preparación de dos disoluciones, figura 4-1. La primera de ellas, (disolución A) contiene disueltos los precursores de los cationes de la hidrotalcita ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) en agua. La segunda disolución (B), formada por hidróxido sódico y carbonato sódico, proporciona un medio básico ( $\text{pH} = 8\text{-}10$ ) suficiente para la precipitación de estos cationes y la formación de la hidrotalcita. Los carbonatos además de participar en la estructura de la hidrotalcita como aniones compensadores de carga, debido a su gran tamaño facilitan la filtración del precipitado formado.

La relación molar de los reactivos utilizados en la síntesis es:



Las cantidades de cada uno de los reactivos de reacción se calculan como se detalla en el apartado 9.1.1.



**Figura 4-1** Preparación de las disoluciones A y B en la síntesis de hidrotalcitas

El procedimiento operativo comienza preparando la disolución B, para lo cual se pesan los reactivos en una balanza y se añaden sobre el agua; una vez formada la disolución, ésta se añade a un reactor de vidrio, que dispone de una varilla agitadora. El reactor se introduce en un baño de silicona previamente termostatzado a  $70^\circ\text{C}$  y se conecta el refrigerante a una boca del reactor. A su vez, también, se conecta el motor de manera que comience la agitación, que se mantiene a 200 r.p.m. durante toda la síntesis.

De igual modo, se prepara la disolución A, pesando los reactivos, que se añaden sobre un vaso de precipitados con agua. Una vez formada la disolución, se añade a un embudo de decantación, que se sitúa en una boca del reactor de síntesis. Finalmente, se ajusta la velocidad de goteo de una disolución sobre otra según los casos para un determinado tiempo de adición de reactivos.

Se observa la aparición de un precipitado blanco. Esta mezcla se mantiene en agitación a una temperatura de  $70^\circ\text{C}$  durante 18 horas y el pH se encuentra en el intervalo de 8-10. Este proceso se denomina coprecipitación.

Transcurridas 18 horas correspondientes al período de envejecimiento y cristalización del material tipo hidrotalcita, se procede al filtrado del precipitado obtenido. El contenido del reactor de síntesis se vierte sobre un filtro a vacío con placa porosa, de manera que se separa el sólido de las aguas madres de la síntesis. El material se lava con abundante agua caliente para eliminar los reactivos sin precipitar y las impurezas de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  y  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Posteriormente los materiales se secan en una estufa a  $110^\circ\text{C}$  durante toda una noche. Una vez seco el sólido se transforma en un material finamente dividido mediante una operación de molienda.

Previo a su utilización como catalizador, el material se somete a un tratamiento térmico por calcinación en una mufla en diferentes condiciones como se detalla a lo largo del presente trabajo. Siempre se utiliza la misma velocidad de calefacción de la muestra igual a  $50^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$  y se mantiene a la temperatura de calcinación deseada durante 5 horas.

#### 4.2.1.2 Método de los cloruros, Guida (1997)

El procedimiento es análogo al anterior y se trabaja con dos disoluciones: A (precursores de los cationes) y B (disolución precipitante). En este procedimiento se adiciona la disolución precipitante sobre la disolución de los precursores durante 2 h, lo que permite controlar que el pH de síntesis se encuentre en el intervalo  $\text{pH}=8-10$ . El precipitado obtenido se mantiene toda la noche a la misma temperatura ( $70^\circ\text{C}$ ) y con agitación. A continuación se lava con agua caliente hasta que las aguas madres se encuentran libres de cloruros, lo que se determina por el análisis con nitrato de plata. El sólido obtenido se separa por centrifugación a 6000 r.p.m., (no siendo posible separarlo por filtración) y por último este material se seca a  $40^\circ\text{C}$ .

Se trabaja con dos relaciones Mg/Al para la disolución A de síntesis, cuyas composiciones aparecen en la tabla 4-11:

**Tabla 4-11** Composición de la disolución A

Disolución A (Relación Mg/Al =3)		Disolución A Relación Mg/Al =2,5	
Mg $\text{Cl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	0,050 mol	Mg $\text{Cl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	0,050 mol
Al $\text{Cl}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	0,0165 mol	Al $\text{Cl}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	0,020 mol
$\text{H}_2\text{O}$	50 mL	$\text{H}_2\text{O}$	50 mL

La disolución B presenta la composición que aparece en la tabla 4-12:

**Tabla 4-12** Composición de la disolución B

Disolución B	
NaOH	0,13 mol
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	0,012 mol
$\text{H}_2\text{O}$	100 mL

Los materiales sintetizados contienen cloruros y carbonatos como aniones compensadores. Estos sólidos se intercambian con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  para eliminar los aniones cloruro. Para realizar el intercambio aniónico se ponen en contacto 2 g sólido sintetizado con 200 mL de una disolución carbonato sódico de concentración  $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  a  $70^\circ\text{C}$  durante 2 h y con agitación. Después del intercambio se lava con agua y se seca a  $40^\circ\text{C}$ . Este proceso se realiza dos veces para mejorar el rendimiento de la operación.

### 4.2.2 Ensayo catalítico: descomposición de isopropanol

Las condiciones de la reacción del ensayo catalítico se recogen en la tabla 4-13:

**Tabla 4-13** Condiciones para la descomposición de isopropanol en fase gas

<b>Temperatura</b>	350°C
<b>Presión</b>	Atmosférica
<b>Masa de catalizador</b>	300 mg
<b>Caudal de isopropanol</b>	2 mL·h <sup>-1</sup>
<b>Caudal de N<sub>2</sub></b>	22 mL·min <sup>-1</sup>
<b>F/W</b>	0,087 mol <sub>isopropanol</sub> ·(g <sub>catalizador</sub> ·h) <sup>-1</sup>
<b>Relación N<sub>2</sub>/isopropanol</b>	2,2

El procedimiento experimental que se sigue para la descomposición de isopropanol comienza por la carga del reactor de lecho fijo ( apartado 3.2).

Para la carga del reactor de reacción, se añade en primer lugar una pequeña cantidad de lana de vidrio que sirve como soporte inerte del catalizador. Sobre la capa de lana de vidrio se deposita la cantidad de catalizador previamente pesada en un portamuestras a través de su entrada superior, y de nuevo se añade una pequeña cantidad de lana de vidrio. Una vez cargado el reactor se coloca de nuevo en su posición en la instalación experimental, unido por su parte superior a la entrada de reactivos y al termopar, y por su parte inferior al condensador de productos. Todas las uniones se cierran y se comprueba la ausencia de fugas en la instalación.

El siguiente paso consiste en el ajuste del caudal de nitrógeno al valor deseado de 22 mL·min<sup>-1</sup>; mediante un rotámetro.

A continuación, se cierra el horno que rodea al reactor de lecho fijo. Se enciende el sistema de calefacción y se espera hasta que el indicador del termopar que se sitúa sobre el lecho de catalizador alcance los 350°C.

Una vez el sistema de reacción está preparado a la temperatura deseada y con el caudal de nitrógeno estable, se llena el condensador de hielo en sal y se carga la jeringa de alimentación de reactivos con isopropanol. La jeringa se carga en exceso, asegurándose que no existan burbujas en su interior a la hora de situarla sobre el soporte de la bomba.

Antes de comenzar la reacción se purga el sistema con isopropanol, dejando que aproximadamente 2 mL circulen por todo el sistema con un caudal elevado y sean recogidos en la salida del condensador. Se fija el caudal de isopropanol en un valor de 2 mL·h<sup>-1</sup> y este momento se toma como tiempo cero.

A cada hora se recoge el producto líquido de la reacción en el condensador. El producto gaseoso se almacena en una bolsa de muestreo de gases durante las tres horas que dura la reacción. Esta bolsa de muestreo de gases de 1,6 L de capacidad, posee una válvula para llenado y vaciado de las mismas (Cole Parmer U-01409-51). Una vez recogidos los productos de la reacción, se realiza su análisis mediante cromatografía de gases, con un detector de ionización de llama (F.I.D.) para los productos líquidos y con un detector de conductividad térmica (T.C.D.) para los gaseosos o aquellos que escapan con los gases (apartado 9.2).



### 4.2.3 Reacción de epoxidación de olefinas

Las condiciones para la epoxidación de olefinas en discontinuo en fase líquida se muestran en la tabla 4-14 (apartado 3.3.1).

**Tabla 4-14** Condiciones para la epoxidación de olefinas

<b>Temperatura</b>	60°C
<b>Presión</b>	Atmosférica
<b>Velocidad de agitación</b>	300 r.p.m.
<b>Masa de catalizador</b>	0,4% p/p
<b>Volumen metanol</b>	60 mL
<b>Relación molar</b>	1 ciclohexeno 2,7 benzonitrilo 7 Peróxido de hidrógeno

En primer lugar, el sistema de reacción se introduce en un baño de silicona que se encuentra previamente termostatzado a 60°C. A continuación, se abre la llave de agua que permite mantener en funcionamiento el sistema de refrigeración durante todo el experimento

Por otro lado, se pesan en una balanza las cantidades iniciales de reactivos: disolvente, peróxido de hidrógeno, agente activante y olefina sobre el mismo reactor de vidrio. El reactor se tapa y se conecta al sistema de reacción. Para ello, se introduce en el baño de silicona y a continuación, se une al refrigerante por la boca superior del reactor. Después, se introduce en otra boca del reactor un termómetro, para realizar un seguimiento de la temperatura del medio de reacción y se conecta el sistema de agitación para obtener una mezcla homogénea de reacción (300 r.p.m.) antes de la adición del catalizador.

Una vez que el medio de reacción alcanza la temperatura de 60°C, se toman dos muestras del medio de reacción homogéneo que se consideran como las de tiempo cero: una para el análisis cromatográfico mediante el detector de ionización de llama y otra para el análisis por ultravioleta de peróxido de hidrógeno.

A continuación se pesa en una balanza la cantidad de sólido empleado en la reacción sobre un portamuestras. Este sistema permite la adición del sólido por una boca del reactor, considerándose tiempo cero.

Se recogen muestras de reacción para los tiempos seleccionados; para lo cual se utiliza un tapón al que se acopla un *septum* de silicona. Las muestras para el análisis cromatográfico se recogen mediante una jeringa Hamilton 1705 RN gu 22S/51mm/psi de 50 µL. La alícuota de reacción (50 µL) se adiciona sobre un vial de tapón sellado de 2 mL de capacidad y se guarda en un congelador para detener la reacción. Con una jeringa Hamilton 1710 RN gu 22S/51mm/psi de 100 µL se recogen 140 µL de muestra para el análisis de peróxido de hidrógeno.

Una vez terminado el experimento y tras la toma de la última muestra de reacción, se paran los sistemas de agitación y calefacción, y a su vez se cierra la llave de agua del sistema de refrigeración.

El medio de reacción se filtra a vacío con placa porosa con el fin de recoger el sólido para su análisis posterior.

### **Análisis de la concentración del peróxido de hidrógeno en el medio de reacción**

La cantidad de peróxido remanente en la reacción de epoxidación de ciclohexeno se analiza mediante espectroscopia ultravioleta a una longitud de onda de 410 nm. Se procede según el método Osha número VI-6 para la determinación de peróxido de hidrógeno. Se basa en la formación de un complejo coloreado entre el peróxido de hidrógeno y un complejo de titanio.

Se recogen 140  $\mu\text{L}$  de muestra de reacción y se añaden sobre 3 mL del disolvente de la reacción a un matraz aforado de 10 mL de capacidad, se enrasa con agua Milli-Q a 10 mL. De esta disolución se toman 140  $\mu\text{L}$  que se añaden a un matraz aforado de 10 mL de capacidad, el cual se enrasa hasta 10 mL con agua Milli-Q.

Esta disolución se añade sobre una celda de cuarzo de 1 cm de paso y se analiza la señal del ultravioleta a 410 nm.

#### *4.2.4 Reacciones de condensación*

El procedimiento experimental en este tipo de reacciones es análogo al de la reacción de epoxidación de olefinas. Se trata de una reacción en discontinuo en fase líquida, con agitación. Las principales diferencias son la temperatura y especialmente la necesidad de una atmósfera inerte para evitar la oxidación del benzaldehído a ácido benzoico.

En este caso el procedimiento experimental comienza con el montaje de la instalación de reacción (apartado 3.3.2): placa de agitación-calefacción, baño de silicona, reactor, refrigerante y termómetro de contacto. Se conecta la calefacción y se espera hasta que se alcance la temperatura de reacción en el baño de silicona. A continuación, se conecta la corriente de nitrógeno con un caudal elevado para desplazar el oxígeno y asegurar una atmósfera inerte en el sistema de reacción. Transcurridos unos minutos, se disminuye el caudal de gas inerte hasta un valor bajo para impedir el arrastre de reactivos y productos.

Se pesan los reactivos de la reacción y se introducen en el baño. Una vez que el medio de reacción ha alcanzado la temperatura adecuada, se toma la muestra a tiempo cero y se adiciona el catalizador. La agitación y el burbujeo de nitrógeno se mantienen durante todo el experimento: Se toma muestra en los tiempos fijados, introduciendo las mismas en viales y enfriándolas para parar la reacción. Las muestras de reacción se analizan mediante cromatografía de líquidos de alta resolución (H.P.L.C.).

Las condiciones para la condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y cianoacetato de etilo se muestran en la tabla 4-15:

**Tabla 4-15** Condiciones de reacción en la condensación de Knoevenagel

<b>Temperatura</b>	140°C
<b>Presión</b>	Atmosférica
<b>Atmósfera de reacción</b>	Inerte – N <sub>2</sub>
<b>Velocidad de agitación</b>	300 r.p.m.
<b>Masa de catalizador</b>	300 mg
<b>Masa de reacción</b>	60 g
<b>Relación molar</b>	1 benzaldehído 1 cianoacetato de etilo

Las condiciones para la condensación aldólica tanto de acetona como de acetofenona con benzaldehído son:

**Tabla 4-16** Condiciones de reacción en la condensaciones aldólica

<b>Temperatura</b>	150°C
<b>Presión</b>	Atmosférica
<b>Atmósfera de reacción</b>	Inerte – N <sub>2</sub>
<b>Velocidad de agitación</b>	300 r.p.m.
<b>Masa de catalizador</b>	500 mg
<b>Moles de reactivos</b>	7 acetofenona 8 benzaldehído

### 4.3 Técnicas de caracterización

#### 4.3.1 Teoría de la técnica de espectroscopía de difracción de rayos X

Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X comprende desde aproximadamente  $10^{-5}$  Å hasta 100 Å.

El método de difracción de rayos X consiste en hacer incidir sobre un sólido un haz de rayos X variando el ángulo de incidencia, recogiendo la intensidad de los rayos reflejados. El fenómeno de difracción se rige por la *ley de Bragg*, (1912):

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (4-1)$$

donde:  $d_{hkl}$ : distancia interplanar  
 $n$ : orden de refracción  
 $\lambda$ : longitud de onda  
 $\theta$ : ángulo de incidencia

La intensidad de los haces reflejados a cada ángulo se denomina difractograma y a partir de él puede determinarse las distancias atómicas interplanares características de un sólido determinado.

El equipo de difracción consta de un portamuestras, de una fuente de rayos X, de un sistema óptico para enfocar los haces de rayos, tanto incidente como reflejado, y de un detector, que consiste en un contador de radiación.

El equipo utilizado en este trabajo fue un difractómetro de polvo Siemens-D501, provisto de un contador de centelleo con radiación  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  y de un monocromador. La potencia utilizada es de 30mA y 40kV. El tratamiento de datos se ha realizado utilizando el programa Diffrac-*at* de Siemens.

Las condiciones de operación durante la realización de los análisis fueron:

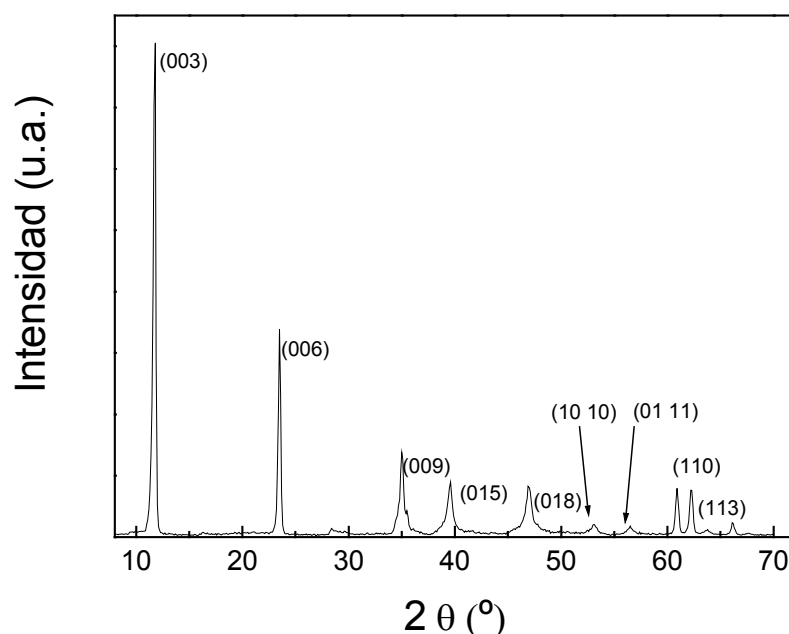
Tamaño de paso:  $0.1^\circ$   
 Tiempo de conteo por paso: 1 s  
 Intervalo de barrido:  $5^\circ$ - $70^\circ$

El objetivo de esta técnica de caracterización es esencialmente la identificación cualitativa de las hidrotalcitas sintetizadas en el laboratorio. Proporciona además información sobre la disposición y el espaciado de los planos en los materiales analizados.

En los análisis de difracción de rayos X de alta temperatura se ha utilizado un equipo X'Celerator con radiación  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  sin monocromador, que consta de un horno Anton Paar HTK-1200, que permite incrementar la temperatura hasta  $1200^\circ\text{C}$ . Los análisis se llevaron a cabo desde temperatura ambiente hasta  $1200^\circ\text{C}$  con una rampa de  $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  y realizando un difractograma cada  $25^\circ\text{C}$ . Con una potencia de 45,0 kV y 40,0 mA.

Tamaño de paso:  $0,017^\circ$   
 Tiempo de conteo por paso: 10 s  
 Intervalo de barrido:  $5^\circ$ - $70^\circ$

En la figura 4-2 se muestra a modo de ejemplo un difractograma de una hidrotalcita.



**Figura 4-2** Espectro de difracción de rayos de la hidrotalcita

#### 4.3.2 Espectroscopía de fluorescencia de rayos X

El objetivo de la utilización de esta técnica es determinar la composición química de los materiales sintetizados.

Consiste en el bombardeo de un átomo con una radiación de energía muy elevada (0.1 - 1000 keV), que es capaz de arrancar electrones de las capas más internas de la corteza. El hueco creado se rellena por electrones de las capas externas. La energía asociada a estos últimos saltos se emite en forma de radiación, con una frecuencia característica para cada átomo. A este fenómeno se le denomina fluorescencia.

Los espectrofotómetros de fluorescencia de rayos X constan de una fuente de radiación, un portamuestras, un sistema óptico y un detector, que suele ser un contador de centelleo o semiconductores, basados en el efecto fotoeléctrico.

El análisis de los materiales sintetizados ha sido realizado en el Servicio de Fluorescencia de la Universidad Complutense de Madrid, en un espectrofotómetro de rayos X de longitud de onda dispersiva BRUKER S4 EXPLORER, basado en un analizador multicapa.

#### 4.3.3 Métodos térmicos

Los análisis térmicos son un grupo de técnicas de caracterización en los que alguna propiedad física de la muestra se mide de forma continua en función de la temperatura, mientras que la muestra se somete a un cambio de temperatura controlado. Estos cambios pueden ser el peso, termogravimetría (TG) o la energía, análisis térmico diferencial (DTA)

Las termogravimetrías informan sobre la cantidad de peso de la muestra para cada temperatura y las calorimetrías diferenciales indican si un proceso es exotérmico o endotérmico.

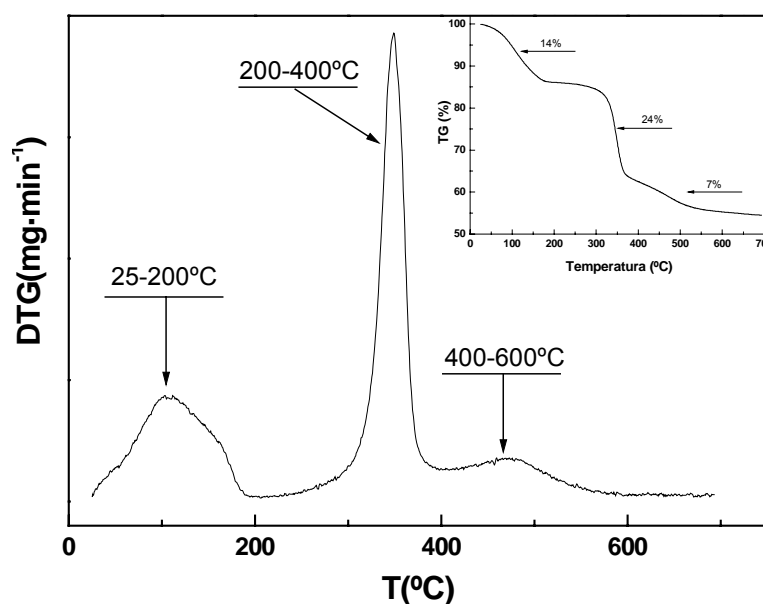
Se somete la muestra a una rampa de calefacción, en condiciones de atmósfera inerte u oxidante; las pérdidas de peso obtenidas y sus temperaturas, correspondientes a los distintos máximos presentes en la curva diferencial, permiten conocer las diferentes etapas del proceso de descomposición térmico, así como de las cantidades eliminadas en cada una de ellas.

Los análisis térmicos se llevaron a cabo en una termobalanza EXTAR 6000 Seiko Instruments Inc., con el módulo TG/DTA 6200, que está constituido por una microbalanza con un intervalo de medida de 0.1 a 200 mg y un horno con un sistema de control de temperatura en el intervalo 0.01 a 200 °C·min<sup>-1</sup> y de medida de la misma desde la ambiente a 1100°C. Para la recogida y tratamiento de datos se dispone de un ordenador con el programa TG/DTA Measurement & Analysis, incluido en el paquete informático EXTAR6000 de Seiko.

Los análisis fueron llevados a cabo en atmósfera inerte con una caudal de helio de 30 mL·min<sup>-1</sup> y una rampa de temperatura de 10 °C·min<sup>-1</sup> desde temperatura ambiente hasta 800°C, utilizando entre 5 y 10 mg de muestra analito.

Esta técnica permite determinar las transformaciones que sufre la hidrotalcita en función de la temperatura, y por consiguiente determinar la temperatura óptima de esta etapa.

En la siguiente figura se muestra el gráfico del análisis termogravimétrico (DTG y TG) de una hidrotalcita sintetizada en el laboratorio:



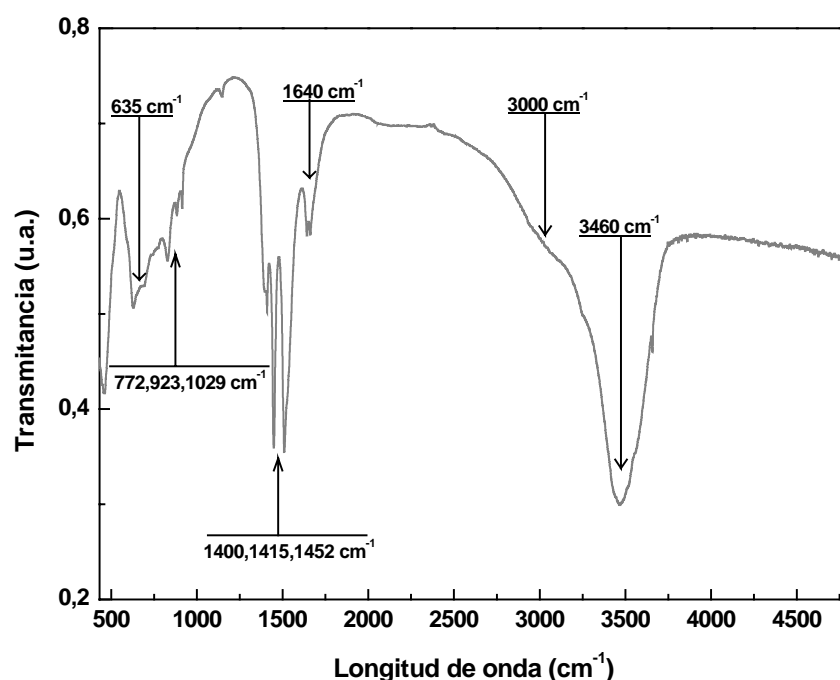
**Figura 4-3** Análisis termogravimétrico de un material tipo hidrotalcita de relación Mg/Al=3

#### 4.3.4 Espectroscopía de absorción en el infrarrojo

La radiación infrarroja no es lo suficientemente energética para producir la clase de transiciones electrónicas que se dan cuando la radiación es ultravioleta, visible y de rayos X. La absorción de radiación en el infrarrojo se limita así, en gran parte, a especies moleculares para las cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados vibracionales y rotacionales de los enlaces y de los átomos de las moléculas.

Para la realización de los análisis de absorción en el infrarrojo se utilizó un espectrofotómetro con transformada de Fourier Thermo Nicolet Avatar 360FT-IR. En los análisis de infrarrojo con temperatura se utilizó una cámara catalítica Thermo Spectra-Tech de alta temperatura (hasta 900°C) y vacío ( $10^{-5}$  torr). Las muestras se prepararon por dilución en bromuro potásico en una concentración entre el 1-3% en peso. Se empleó una resolución de  $2\text{ cm}^{-1}$ .

A continuación se muestra el espectro de adsorción en el infrarrojo de una hidrotalcita sintetizada en el laboratorio, figura 4-4.



**Figura 4-4** Espectro de absorción en el infrarrojo de una hidrotalcita de relación Mg/Al=3.

#### 4.3.5 Análisis elemental

La técnica de análisis elemental permite determinar la fórmula completa de la hidrotalcita, obteniendo un valor para los carbonatos y el agua. Se utilizó un Microanalizador elemental Perkin Elmer 2400 CHN que permite la detección simultánea de estos tres elementos. Se utiliza 1 mg de muestra.

#### 4.3.6 Isotermas de $N_2$ a 77K

La textura de sólidos porosos y finamente divididos se caracteriza generalmente mediante el análisis de isotermas de adsorción/desorción de diferentes vapores. El cálculo del área superficial se realiza mediante diferentes métodos (Sing, Adsorption Surface Area and Porosity, 2nd ed. Academic press, Londres 1982), habiendo alcanzado el de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.) el grado de procedimiento estándar para la determinación del área superficial (Brunauer, S; Emmett, P.H. y Teller, E.; J. Amer. Chem. Soc., 1938, 60, 809).

La isoterma tipo I, se representa matemáticamente por la ecuación de la isoterma de Langmuir, puede ser debida a la existencia de quimisorción, adsorción en microporos, adsorción en disolución, o adsorción física en superficies muy homogéneas. En este último caso se obtiene una isoterma tipo VI al aumentar la presión.

La isoterma tipo II corresponde a adsorción en mono-multicapas, en sólidos no porosos o macroporosos que presentan heterogeneidad superficial. A este tipo de datos se aplica la teoría B.E.T.

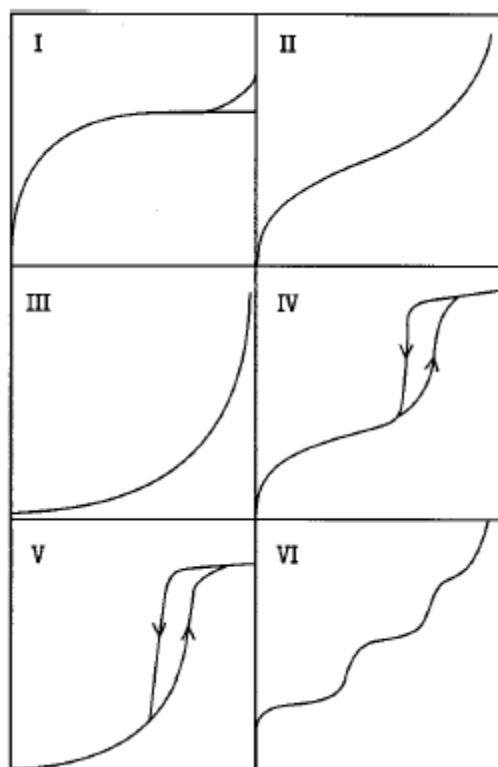
La isoterma tipo III se presenta cuando la interacción adsorbato/adsorbente es débil, menor que la existente entre las moléculas de adsorbato.

La isoterma tipo IV es igual que la tipo II en la zona de presiones bajas e intermedias, por lo que también se aplica a ella el modelo B.E.T. La diferencia entre ambos tipos aparece a  $p/p_0 \geq 0,4$ , debido a la ausencia o presencia de mesoporosidad.

El tipo V indica adsorción débil al principio, seguida de condensación capilar.

El tipo VI aparece cuando se trata de adsorción en superficies muy homogéneas, donde cada capa empieza a formarse cuando la anterior ésta ya prácticamente completa.

En la figura 4-5 se muestran los diferentes tipos de isotermas:



**Figura 4-5** Clasificación de las isotermas de adsorción según la IUPAC.

La obtención de la textura de los materiales sintetizados en el laboratorio se ha analizado mediante isoterms de adsorción/desorción de  $N_2$  a 77.

Las isoterms de adsorción de nitrógeno se determinaron en un equipo MICROMERITICS ASAP-2010. Aproximadamente 200 mg de muestra fueron desgasificados a 200°C bajo un vacío dinámico de  $\sim 4 \mu\text{mmHg}$ . Después de enfriadas las muestras se desgasificaron con una bomba turbomolecular manteniendo una atmósfera de nitrógeno. La presión de saturación de nitrógeno se midió cada dos horas. El valor utilizado para el área ocupada por una molécula de nitrógeno es de  $0,162 \text{ nm}^2$  y su diámetro cinético tiene un valor de  $3,65 \text{ \AA}$ .



Se muestra en la figura 4-6 la isoterma de N<sub>2</sub> característica de una hidrotalcita.

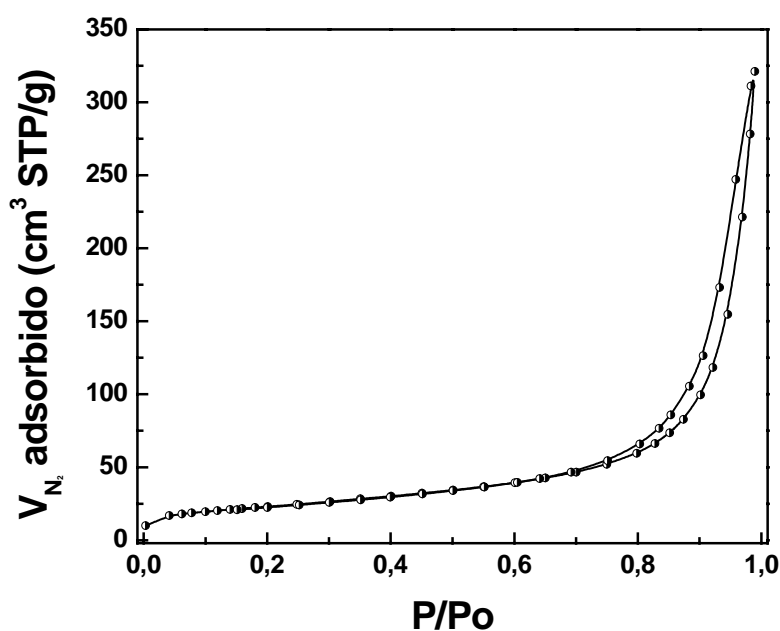


Figura 4-6 Isoterma característica de una hidrotalcita.

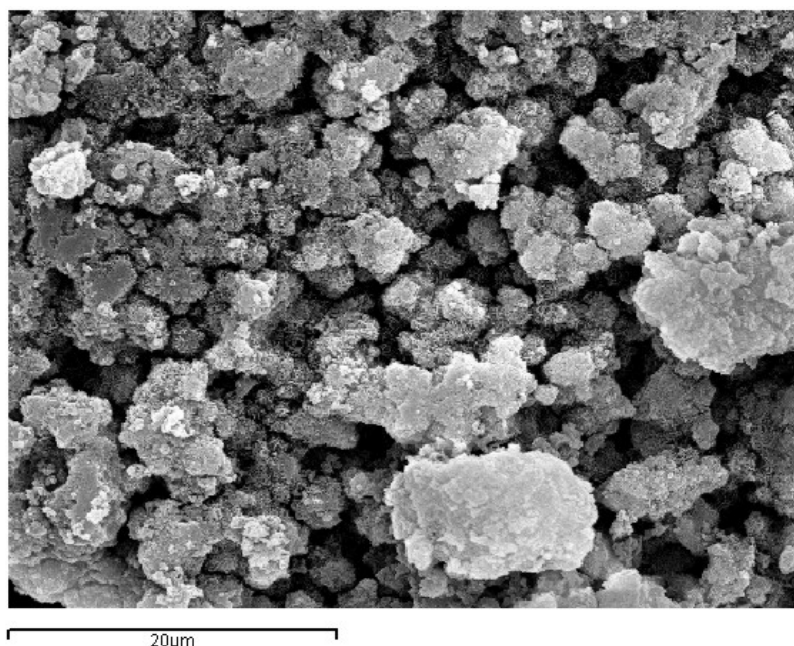
#### 4.3.7 Microscopía electrónica

La microscopía electrónica de barrido consiste en un rastreo programado de la superficie del sólido con un haz de electrones de energía elevada y como consecuencia de ello se producen en la superficie diversos tipos de señales. La microscopía electrónica de barrido dentro del campo de la caracterización de catalizadores permite determinar la morfología de las partículas, el tamaño de las mismas y su distribución.

Los análisis fueron llevados a cabo en un microscopio de barrido JEOL modelo JSM-6400, con una tensión de aceleración de 0.2 a 40 kV, perteneciente al C.A.I. de la Universidad Complutense de Madrid. Este equipo tiene una resolución de 35 Å a una distancia de trabajo de 8 mm y 35 kV. Las fotografías se obtuvieron mediante un detector de electrones secundarios tipo Everhart-Hornley con una corriente de emisión de electrones de 250 μA, producidos en filamentos de wolframio con un potencial acelerador de 20 kV. El microscopio lleva incorporado un espectrofotómetro de dispersión de energías de rayos X, marca Oxford, modelo INCA, con una resolución de 133 eV a 5.39 keV, que permite evaluar la composición de las muestras analizadas.

Para la preparación de las muestras se dispersa el material en acetona con ayuda de ultrasonidos, depositando la dispersión sobre un portamuestras de latón, donde se deja secar. Para conseguir que las muestras sean conductoras se someten a una metalización, que consiste en cubrir la muestra con un baño de oro realizado en un metalizador BALZERS SCD004 Sputter Coater durante 3 minutos, a una corriente de 20 mA y a una presión de 0.08 mbar.

En la figura 4-7 se observa una microfotografía de un material tipo hidrotalcita sintetizado en el laboratorio.



**Figura 4-7** Microfotografía de barrido (2500X) de un sólido derivado de una hidrotalcita calcinado a 450°C.

#### 4.3.8 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de $^{27}\text{Al}$

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) se basa en la medida de la absorción de la radiación electromagnética en la región de las radiofrecuencias aproximadamente de 4 a 900 MHz; en este proceso están implicados los núcleos de los átomos.

Los espectros de resonancia magnética nuclear más utilizados son los de *alta resolución*, para cuya obtención se utilizan instrumentos capaces de distinguir diferencias de frecuencia muy pequeñas del orden de 0,01 ppm o menores. En tales espectros, para un isótopo determinado, se encuentran por lo común varios picos como consecuencia de los efectos del entorno molecular.

Para el estudio de los materiales derivados de la hidrotalcita, se utiliza el núcleo  $^{27}\text{Al}$ . Es el núcleo activo de resonancia magnética nuclear más utilizado en el estudio de los materiales tipo hidróxidos dobles laminares. Aunque el magnesio es un elemento presente en la hidrotalcita, la resonancia magnética nuclear de  $^{25}\text{Mg}$  se utiliza muy poco en el estudio estructural de los hidróxidos dobles laminares; esto es debido a que el  $^{25}\text{Mg}$  es un núcleo poco abundante.

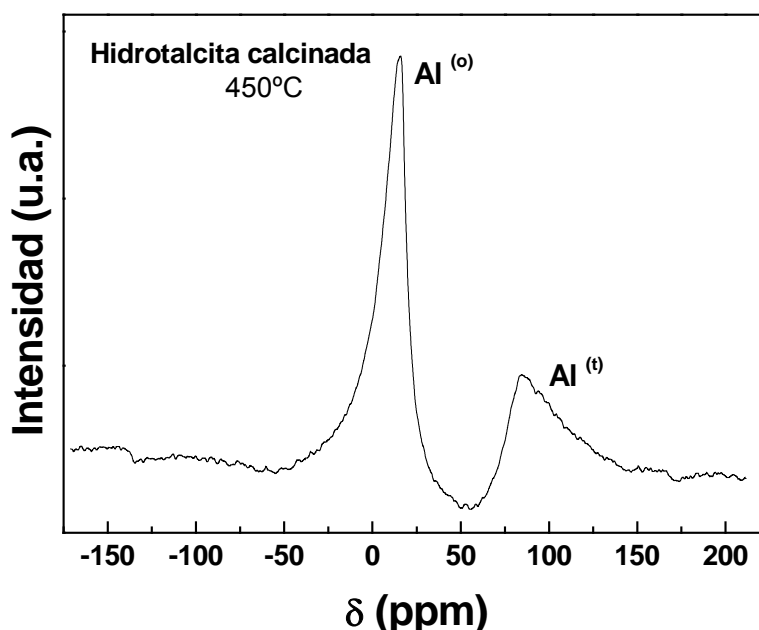
Los análisis de resonancia magnética nuclear de  $^{27}\text{Al}$  se han llevado a cabo en el servicio de resonancia magnética nuclear de la Universidad Complutense de Madrid. El equipo utilizado ha sido un espectrofotómetro Varian VX3-300, equipado con una sonda Jacobsen.

Las condiciones experimentales de los análisis de  $^{27}\text{Al}$  son:

- ❑ Frecuencia del núcleo: 400,0 MHz para  $^1\text{H}$  y 104,26 para  $^{27}\text{Al}$
- ❑ Velocidad de giro: 10kHz
- ❑ Tiempo de relajación: 10s

- ❑ Número de acumulaciones: 2000-2500
- ❑ Temperatura: ambiente
- ❑ Referencia: sulfato de amonio y aluminio. Esta referencia es relativa al aluminio octaédrico y se sitúa a 0 ppm.

Con esta técnica se puede determinar el estado de coordinación del aluminio presente en los catalizadores. En la figura 4-8, se muestra el análisis de resonancia magnética nuclear para un sólido tipo hidrotalcita sintetizado en el laboratorio.



**Figura 4-8** Espectro de resonancia magnética nuclear de alta resolución para  $^{27}\text{Al}$  para una hidrotalcita calcinada a 450°C.

#### 4.3.9 Desorción térmica programada

La desorción térmica programada permite determinar el número, tipo y fuerza de los centros activos presentes en la superficie de un catalizador por medida de la cantidad de una molécula sonda desorbida a diferentes temperaturas.

En esta técnica después de desgasificar la muestra, se hace pasar una corriente de un determinado gas que interacciona con los centros activos. La desorción térmica programada se inicia elevando la temperatura linealmente con el tiempo, de forma que las moléculas que se van desorbiendo, se incorporan a la corriente de gas inerte y son conducidas al detector que mide la concentración de gas.

Para caracterizar los centros básicos de los materiales se utiliza dióxido de carbono como molécula sonda por su carácter de ácido débil, mientras que el amoníaco al comportarse como una base permite cuantificar los centros ácidos del sólido.

El equipo empleado es un TPD/TPR 2900 Analyzer Micromeritics. El equipo consta de sistemas de control de la temperatura del horno, de las líneas de gases, del detector de conductividad térmica y de las válvulas. En el panel de control dispone de medidores de flujo y de presión.

Las etapas del análisis por desorción térmica programada son:

- 1 - Desgasificación de la muestra. Se somete al sólido a un tratamiento térmico en corriente de helio.
- 2 - Saturación del sólido con la molécula sonda.
- 3 - Desorción física del exceso de molécula sonda de la superficie del catalizador, previo a la desorción térmica, utilizando una corriente de helio.

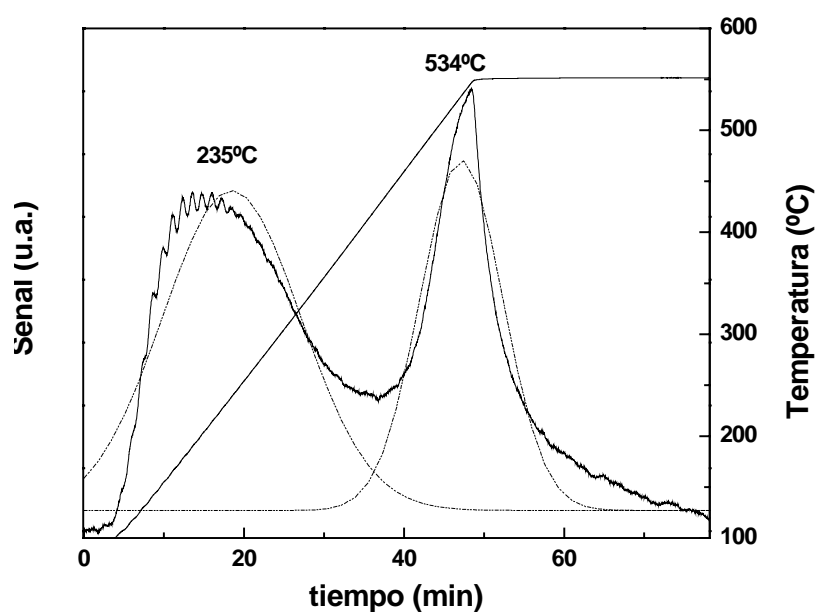
Las condiciones de cada una de las etapas se muestran en la siguiente tabla:

**Tabla 4-17** Condiciones en el análisis de desorción térmica programada

	Desgasificación	Saturación	Desorción física	Desorción térmica
<b>Gas</b>	Helio	CO <sub>2</sub>	Helio	Helio
<b>T<sub>o</sub> (°C)</b>	25	100	100	100
<b>Velocidad de calentamiento (°C·min<sup>-1</sup>)</b>	10	Isoterma	Isoterma	10
<b>T<sub>f</sub> (°C)</b>	550	100	100	550
<b>Tiempo (min)</b>	30	60	120	30

En el caso de materiales calcinados a temperaturas inferiores a 550°C, se utiliza como temperatura de desgasificación y desorción de los sólidos la temperatura de calcinación.

En la figura 4-9 se presentan a modo de ejemplo los resultados para un experimento de desorción térmica programada de CO<sub>2</sub> para un material tipo hidrotalcita calcinado a 450°C.



**Figura 4-9** Desorción térmica programada de CO<sub>2</sub> de una hidrotalcita de relación Mg/Al = 3 calcinado a 450°C

**S:** Experimentos de síntesis de materiales derivados de la hidrotalcita  
**EN:** Experimentos del ensayo catalítico: descomposición de 2-propanol  
**E:** Experimentos de epoxidación de olefinas  
**C:** Experimentos de condensación



## 5. Resultados experimentales

En el presente trabajo se han llevado a cabo cuatro tipos diferentes de experimentos: síntesis de materiales tipo hidrotalcita, ensayos catalíticos y aplicación de los materiales obtenidos en reacciones de epoxidación de olefinas y de condensación (Knoevenagel y aldólica mixta). Cada tipo de experimentos se ha separado en bloques y se han numerado de forma correlativa, según la siguiente nomenclatura:

S: Experimentos de síntesis de materiales derivados de la hidrotalcita

EN: Experimentos del ensayo catalítico: descomposición de 2-propanol

E: Experimentos de epoxidación de olefinas

C: Experimentos de condensación

Las tablas que se presentan en este apartado resumen las condiciones de preparación de catalizadores, las condiciones de operación utilizadas en cada experimento así como los parámetros de reacción calculados.

Las condiciones de preparación de catalizadores son la velocidad de agitación ( $\omega$ ), el orden de adición de las disoluciones de precipitación, el tiempo de envejecimiento ( $t_{\text{envejecimiento}}$ ), la temperatura y la composición molar de las disoluciones. En estas tablas se muestran dos parámetros de cada sólido: uno, la relación catión divalente – catión trivalente inicial ( $M_2/M_{3-i}$ ) y la obtenida tras la síntesis mediante la técnica de fluorescencia de rayos X ( $M_2/M_{3-f}$ ) y otro, el área superficial de los sólidos calcinados a 550°C ( $A_s$ ) a partir de las isotermas de nitrógeno a 77K y la aplicación del modelo B.E.T.

Los parámetros de reacción calculados en el ensayo catalítico han sido la conversión de 2-propanol, el rendimiento y la selectividad a acetona, los cuales se definen para un tiempo  $t$  dado como:

$$X_{2\text{-propanol}-t} = \frac{(\text{moles}_{2\text{-propanol}})_0 - (\text{moles}_{2\text{-propanol}})_t}{(\text{moles}_{2\text{-propanol}})_0} \cdot 100 \quad (5-1)$$

$$\eta_{\text{acetona}-t} = \frac{(\text{moles}_{\text{acetona}})_t}{(\text{moles}_{2\text{-propanol}})_0} \cdot 100 \quad (5-2)$$

$$S_{\text{acetona}-t} = \frac{\eta_{\text{acetona}-t}}{X_{2\text{-propanol}-t}} \quad (5-3)$$

En la epoxidación de olefinas (ciclohexeno y octeno) los parámetros de reacción utilizados han sido la conversión de la olefina, conversión del agente activante que forma el intermedio reactivo (benzonitrilo, benzamida, acetonitrilo, acetamida, isobutironitrilo e isobutiramida) y la conversión de peróxido de hidrógeno. Dado que la selectividad al epóxido es del cien por cien no se utiliza este parámetro en la epoxidación de olefinas

$$X_{\text{olefina}-t} = \frac{(\text{moles}_{\text{olefina}})_0 - (\text{moles}_{\text{olefina}})_t}{(\text{moles}_{\text{olefina}})_0} \cdot 100 \quad (5-4)$$

$$X_{\text{agente activante}-t} = \frac{(\text{moles}_{\text{agente activante}})_0 - (\text{moles}_{\text{agente activante}})_t}{(\text{moles}_{\text{agente activante}})_0} \cdot 100 \quad (5-5)$$

$$X_{H_2O_2-t} = \frac{(\text{moles}_{H_2O_2})_0 - (\text{moles}_{H_2O_2})_t}{(\text{moles}_{H_2O_2})_0} \cdot 100 \quad (5-6)$$

El rendimiento a *trans*- $\alpha$ -cianocinamato de etilo se ha utilizado como parámetro de reacción en la condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y cianoacetato de etilo. No se ha utilizado como parámetro de reacción la conversión de los reactivos debido a la imposibilidad de realizar su análisis cromatográfico.

$$\eta_{trans-\alpha-cianocinamato\ de\ etilo-t} = \frac{(moles_{trans-\alpha-cianocinamato\ de\ etilo})_t}{(moles_{benzaldehído})_0} \cdot 100 \quad (5-7)$$

En la condensación aldólica mixta entre acetofenona y benzaldehído se ha definido la conversión de acetofenona como el parámetro de reacción. En este caso no se utiliza el rendimiento ya que la selectividad al producto resulta del cien por cien

$$X_{acetofenona-t} = \frac{(moles_{acetofenona})_0 - (moles_{acetofenona})_t}{(moles_{acetofenona})_0} \cdot 100 \quad (5-8)$$

## 5.1 Síntesis de materiales tipo hidrotalcita

### 5.1.1 Método de síntesis

Con el fin de seleccionar el método más adecuado para la síntesis de hidrotalcitas se ensayaron dos métodos diferentes descritos en bibliografía, cuyo procedimiento se detalla en el apartado 4.2.1. El primero, utilizado por Yamaguchi (1999), está basado en el empleo de nitratos como precursores de cationes, y el segundo utiliza cloruros (Guida, 1998). Por otra parte, la velocidad de agitación del sistema de reacción, el tiempo de envejecimiento del sólido y la composición de las disoluciones de precipitación son diferentes para cada uno de los métodos. Para la síntesis que utiliza nitratos como precursores de cationes se ensayó una relación inicial Mg/Al = 5, mientras que para la que emplea cloruros se utilizaron una relación de 2,5 y 3, tal y como se describe en bibliografía por Yamaguchi y Guida. Los resultados junto con las condiciones experimentales se resumen en las tablas 5-1 y 5-2, experimentos S-1 a S-3.

### 5.1.2 Condiciones de operación de la síntesis de hidrotalcitas

Una vez seleccionado el método de síntesis de hidrotalcitas utilizando nitratos se llevó a cabo un estudio preliminar de algunas de las variables de síntesis tales como la velocidad de agitación, el orden de adición de las disoluciones de precipitación y el tiempo de envejecimiento. Las condiciones experimentales y los resultados aparecen detallados en la tabla 5-3, experimentos S - 1 y S - 4 a S - 6. Para estudiar la influencia del tiempo de envejecimiento en la síntesis de hidrotalcitas se realizó el experimento, en el que se tomaron muestras de precipitado a 24, 48 y 72 horas.

### 5.1.3 Estudio de la relación Mg/Al y cantidad de agente precipitante

Para evaluar la influencia de la relación Mg/Al en los materiales derivados de la hidrotalcita se realizaron experimentos con relaciones diferentes a la utilizada en el experimento S - 1 (Mg/Al=5), siendo éstas Mg/Al=3 y 4, tal y como se resume en la tabla 5-4, experimentos S - 7 y S - 8.

Con el fin de determinar la influencia de la cantidad de agente precipitante (hidróxido sódico) durante la síntesis de las hidrotalcitas se realizó un experimento en el cual se aumentó la cantidad de hidróxido sódico respecto al experimento S - 1, tabla 5-1 (relación molar agente precipitante/suma de cationes = NaOH/(M<sup>2+</sup>+M<sup>3+</sup>) = 1,2). En la tabla 5-5, experimento S - 9,



se indican las condiciones utilizadas (relación molar agente precipitante/suma de cationes =  $\text{NaOH}/(\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+}) = 2,2$ ).

#### 5.1.4 Síntesis de materiales tipo hidrotalcita con diferentes cationes

A continuación se llevó a cabo un estudio de la síntesis de hidrotalcitas con diferentes cationes a partir de los nitratos correspondientes tal y como muestra la tabla 5-6, experimentos S - 10 a S - 18. Los cationes ensayados fueron:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$ . En todos los experimentos se trabajó con unas condiciones de síntesis fijas que se indican en la tabla y una relación molar inicial catión divalente a catión trivalente igual a cinco. En la síntesis de hierro se utilizó como precursor sulfato de hierro heptahidratado en vez del nitrato correspondiente. En la síntesis de los cationes  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Cr}^{3+}$  se ensayó una relación agente precipitante/suma de cationes = 2,2, experimentos S - 19 a S - 22.

### 5.2 Ensayo catalítico: descomposición de 2-propanol

#### 5.2.1 Experimentos previos

Para determinar las condiciones adecuadas para la realización del ensayo catalítico se realizaron una serie de experimentos con el fin de seleccionar la velocidad espacial y la temperatura de reacción de la misma.

#### 5.2.2 Influencia de la relación Mg/Al en los materiales derivados de la hidrotalcita

Con el objetivo de estudiar la influencia de la relación Mg/Al en la actividad de los catalizadores sobre la descomposición de isopropanol, se ensayaron las cuatro relaciones estudiadas en la síntesis de materiales tipo hidrotalcita:  $\text{Mg/Al-f} = 1,2$  (S - 7), 2,2 (S - 8), 3,3 (S - 1) y 4,4 (S - 9) en los experimentos EN - 1 a EN - 4, tabla 5-7.

#### 5.2.3 Temperatura de calcinación del catalizador

Para evaluar la influencia de la temperatura de calcinación de los sólidos en la descomposición de isopropanol se ensayaron cuatro temperaturas en el intervalo 350 a 650°C, tablas 5-7 y 5-8 (experimentos EN - 3 y EN - 5 a EN - 7).

#### 5.2.4 Materiales derivados de la hidrotalcita con diferentes cationes

A fin de estudiar la actividad catalítica de los sólidos sintetizados con diferentes cationes: Cu-Al, Ni-Al, Zn-Al, Mn-Al, Ba-Al, Fe-Al, Co-Al Ca-Al y Mg-Cr (experimentos S - 10 a S - 22), estos materiales se ensayaron en la descomposición de isopropanol, cuyas condiciones experimentales y resultados aparecen en la tabla 5-9 (EN - 8 a EN - 16).

#### 5.2.5 Otros materiales

A fin de determinar el rendimiento de otros sólidos semejantes a los utilizados en la descomposición de isopropanol se ensayaron los óxidos de magnesio y aluminio, tabla 5-10 (experimentos EN - 17 y EN - 18 respectivamente).

### 5.3 Epoxidación de ciclohexeno

#### 5.3.1 Método de epoxidación

A fin de estudiar el rendimiento de dos métodos diferentes en la epoxidación de olefinas se realizaron dos experimentos siguiendo cada uno de ellos. Estos métodos utilizan dos

disolventes y agentes activantes distintos benzonitrilo con metanol e isobutiramida con 1,2-dicloroetano respectivamente. Este último método adiciona un tensoactivo, el dodecilsulfato sódico. Las condiciones de la epoxidación: temperatura, velocidad de agitación, masa de catalizador y olefina (1-octeno) se fijaron para ambos métodos en los valores que aparecen en la tabla 5-11, experimentos E - 1 y E - 2.

### *5.3.2 Naturaleza de la olefina*

Con objeto de seleccionar una olefina como modelo para el estudio de la epoxidación con materiales derivados de la hidrotalcita y peróxido de hidrógeno se trabajó con ciclohexeno y 1-octeno; una olefina cíclica y otra terminal respectivamente. Los resultados del experimento para el que se epoxidó ciclohexeno (E - 3) se compararon con los obtenidos para el experimento E-1.

A partir de los resultados de estos experimentos se seleccionó como olefina el ciclohexeno y como método de epoxidación, el basado en la utilización de benzonitrilo con metanol.

### *5.3.3 Temperatura de reacción*

Con objeto de estimar la influencia de la temperatura de reacción sobre el sistema de epoxidación de ciclohexeno, se llevaron a cabo una serie de experimentos en los que se ensayaron las temperaturas de 28, 40, 60 y 80°C, como muestran los experimentos E - 3 a E - 6, tablas 5-12 y 5-13.

### *5.3.4 Influencia de la relación Mg/Al de los materiales tipo hidrotalcita*

Para establecer la relación Mg/Al más adecuada en la epoxidación de olefinas se realizaron tres experimentos, con distintos materiales de relaciones Mg/Al-f = 1,2, 2,2 y 3,3, que se presentan en la tabla 5-14; experimentos E - 7 a E - 9; estos materiales se corresponden a los obtenidos en los experimentos de síntesis S - 7, S - 8 y S - 1 respectivamente.

Con el fin de evaluar el rendimiento en la epoxidación con los materiales con una mayor cantidad de agente precipitante se llevó a cabo un experimento adicional cuyas condiciones experimentales y resultados aparecen en la tabla 5-15 y que se trata del catalizador obtenido en el experimento de síntesis S - 9 (Mg/Al-f = 4,4).

### *5.3.5 Epoxidación con materiales tipo hidrotalcita con diferentes cationes*

Con el fin de ensayar materiales con diferentes cationes en la epoxidación de olefinas se llevaron a cabo experimentos con los sólidos Ni-Al y Cu-Al, cuyos resultados se resumen en la tabla 5-16, experimentos E - 11 y E - 12.

### *5.3.6 Temperatura de calcinación del catalizador*

Para establecer la influencia de la temperatura de calcinación de los materiales derivados de la hidrotalcita Mg-Al sobre la epoxidación de ciclohexeno se trabajó con unas temperaturas 140°C, 250°C, 350°C, 450°C, 550°C y 650°C y en ausencia de calcinación, cuyos resultados se incluyen en la tabla 5-17, experimentos E - 13 a E - 19.

### *5.3.7 Influencia de la naturaleza del agente activante*

Dada la importancia de la naturaleza del agente activante en la epoxidación de olefinas utilizando hidrotalcitas como catalizador y peróxido de hidrógeno como oxidante, se realizó un estudio con diferentes agentes, tanto nitrilos como amidas. Se trabajó con los siguientes

nitrilos: benzonitrilo, isobutironitrilo y acetonitrilo y sus respectivas amidas, cuyos resultados corresponden a los experimentos E - 20 a E - 25 que se detallan en la tabla 5-18.

#### *5.3.8 Influencia de la naturaleza del disolvente en la epoxidación de ciclohexeno*

Con el fin de determinar la influencia de la naturaleza del disolvente sobre el rendimiento en la epoxidación de ciclohexeno, se ensayaron diferentes disolventes: metanol, etanol, isopropanol, dimetilformamida y acetonitrilo. Los resultados de estos ensayos así como las condiciones experimentales aparecen en la tabla 5-19, experimentos E - 26 a E - 29.

#### *5.3.9 Estudio cinético de la epoxidación de ciclohexeno*

Se llevó a cabo un estudio cinético de la epoxidación de ciclohexeno en el que se estudiaron los siguientes aspectos:

##### *5.3.9.1 Resistencia a la transferencia de materia externa*

Para determinar la influencia de la resistencia a la transferencia de materia externa sobre la epoxidación de ciclohexeno, se varió la velocidad de agitación entre 0 y 700 r.p.m. Los resultados y condiciones experimentales de este estudio se recogen en la tabla 5-20, experimentos E - 30 a E - 32.

##### *5.3.9.2 Influencia del tamaño de partícula*

Para determinar la influencia del diámetro de partícula del catalizador sobre la epoxidación de ciclohexeno se realizaron los experimentos E - 33 a E - 36, en los cuales se varió el diámetro de partícula entre 0,052 y 0,750 mm, cuyos resultados se resumen en la tabla 5-21.

##### *5.3.9.3 Hidrólisis de nitrilos*

Con el fin de estudiar la posibilidad de la hidrólisis de nitrilos utilizando hidrotalcita como catalizador se realizó un experimento en el cual se añadió peróxido de hidrógeno, benzonitrilo y catalizador en metanol. En la tabla 5-22 se presentan los resultados para este experimento, E - 37.

##### *5.3.9.4 Determinación de la ecuación cinética para la epoxidación de ciclohexeno*

A fin de esclarecer el mecanismo en la epoxidación de ciclohexeno utilizando peróxido de hidrógeno y materiales derivados de la hidrotalcita inicialmente se llevó a cabo un experimento en el que se adicionaba epóxido de ciclohexeno en la mezcla inicial de reacción. Los resultados obtenidos se incluyen en la tabla 5-23, experimento E - 38.

A continuación se realizaron una serie de experimentos a fin de obtener la ecuación cinética para la epoxidación de ciclohexeno. En primer lugar y con objeto de establecer el fenómeno de adsorción-desorción de reactivos a tiempos cortos se realizó un experimento sin adición de peróxido de hidrógeno. Los resultados se muestran en la tabla 5-24. De igual manera se realizó un experimento de adsorción-desorción de productos en el cual se adicionó únicamente epóxido de ciclohexeno y benzamida sobre metanol y agua. Los resultados y condiciones experimentales se muestran en la tabla 5-25.

Para determinar el orden de reacción para cada uno de los reactivos en la epoxidación de ciclohexeno, se realizaron tres experimentos, en cada uno de los cuales se fijaba una cantidad de uno de los reactivos en defecto. Esto se hizo utilizando una cantidad de 0,0234 mol del reactivo en defecto y 0,4 mol del resto de reactivos. Las condiciones de operación y los resultados se resumen en las tablas 5-26 a 5-28, experimentos E - 41 a E - 43.

Con objeto de estudiar la posible descomposición del peróxido de hidrógeno en presencia del catalizador se realizó un experimento, en el cual se adicionó únicamente peróxido de hidrógeno y catalizador, estudiándose la evolución del primero. Los resultados se recogen en la tabla 5-29, experimento E - 44.

Para establecer la influencia de la concentración de los diferentes reactivos en la epoxidación de ciclohexeno, se realizaron los experimentos E - 45 a E - 55 con diferentes relaciones molares entre ellos, cuyas condiciones de reacción y resultados se resumen en la tabla 5-30.

Para establecer la influencia de la cantidad de catalizador en la epoxidación de ciclohexeno se realizaron siete experimentos utilizando cantidades variables de catalizador comprendidas entre 150 y 800 mg, cuyos resultados se recogen en la tablas 5-18 y 5-31, experimentos E - 20 y E - 56 a E - 61.

#### *5.3.10 Optimización del sistema de epoxidación de ciclohexeno*

Para determinar las cantidades óptimas de disolvente y de peróxido de hidrógeno sobre la epoxidación de ciclohexeno se realizaron dos experimentos. En el primero de ellos se utilizó el mínimo volumen de metanol que hace miscible la mezcla, 37 mL. En el segundo experimento se trató de disminuir la cantidad de peróxido de hidrógeno y benzonitrilo para trabajar con la siguiente: 1ciclohexeno: 1 benzonitrilo: 2 peróxido de hidrógeno (ya que la utilizada es 1ciclohexeno: 2,7 benzonitrilo: 7 peróxido de hidrógeno). Los principales resultados junto con las condiciones experimentales de los mismos aparecen en la tabla 5-32.

Otro de los principales objetivos de la optimización del sistema de reacción es la separación del catalizador y del producto de la reacción deseado, epóxido de ciclohexeno. Previamente se realiza una estimación con el simulador Aspen Plus. Una vez que se determina las condiciones idóneas para la separación, se realiza la separación experimentalmente en un sistema con destilación a reflujo. Se trabaja para unas condiciones de separación tras una conversión completa de la olefina, 9 horas. En la tabla 5-32 se presentan las condiciones de la experimentación.

#### *5.3.11 Reutilización del sólido tipo hidrotalcita*

Con objeto de estudiar la posibilidad de la reutilización de los catalizadores en la epoxidación de ciclohexeno, se estudiaron tres ciclos de reacción consecutivos del sólido. El sólido se filtra después de cada reacción, se seca y se reutiliza. Los resultados de estos ensayos se resumen en la tabla 5-33, experimentos E - 64 a E - 66.

A continuación se realizaron tres ensayos consecutivos de reutilización con etapa de recuperación intermedia de los materiales derivados de la hidrotalcita. Tras cada reacción, el sólido es filtrado y posteriormente calcinado a 550°C para adicionarse en un nuevo ciclo catalítico. Los resultados para la reutilización con etapa de regeneración intermedia se muestran en la tabla 5-34, experimentos E - 67 a E - 69.

#### *5.3.12 Disolventes: etanol-agua*

Con el objetivo de determinar el disolvente más adecuado desde el punto de vista medioambiental, se realizaron tres experimentos utilizando como disolvente mezclas de etanol y agua en porcentajes molares: 80-20%, 60-40% y 20-80%. Los resultados así como las condiciones experimentales aparecen en la tabla 5-35, experimentos E - 70 a E - 72.

#### *5.3.13 Otros materiales*

A fin de determinar el rendimiento en la epoxidación de ciclohexeno de diferentes catalizadores: óxido de magnesio, óxido de aluminio y una hidrotalcita comercial (hsa696) se llevaron a cabo los experimentos E - 73 a E - 75, cuyos resultados se incluyen en las tablas 5-36 a 5-37.

Para llevar a cabo la comparación de los materiales sintetizados con mezclas de óxidos, se utilizaron como catalizadores en la epoxidación de ciclohexeno una mezcla de alúmina y magnesia en dos proporciones diferentes;  $MgO/Al_2O_3 = 6$  y  $10$  ( $Mg/Al = 3$  y  $5$ ). En los experimentos E - 76 y E - 77, el sólido final se obtiene por la mezcla de magnesia y alúmina tras su calcinación por separado a  $450^{\circ}C$ . En los experimentos E - 78 y E - 79, el catalizador es una mezcla de los óxidos calcinada de forma conjunta a  $450^{\circ}C$ . Todos los resultados de estos experimentos aparecen en la tabla 5-38.

Con el fin de comparar la actividad catalítica de los catalizadores heterogéneos sintetizados en el laboratorio con un catalizador homogéneo, se realizó un experimento con hidróxido sódico, E - 80, cuyas condiciones experimentales y resultados se detallan en la tabla 5-39.

#### **5.4 Reacciones de condensación**

Con objeto de determinar la actividad catalítica de los materiales sintetizados en el laboratorio en aplicaciones diferentes a la epoxidación, se aplicaron los mismos en reacciones de condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y cianoacetato de etilo y en la condensación aldólica de acetofenona con benzaldehído.

##### *5.4.1 Condensación de Knoevenagel*

En la condensación de Knoevenagel se realizaron ensayos con los materiales Mg-Al de relación, 1,2, 2,2 y 3,3, con materiales Ni-Al, Ca-Al y Cu-Al y en ausencia de catalizador, C - 1 a C - 7. Todos los resultados se detallan en la tabla 5-40.

##### *5.4.2 Condensación aldólica benzaldehído y acetofenona*

Para ensayar un material tipo hidrotalcita sintetizado en el laboratorio en la condensación de benzaldehído y acetofenona se realizó un experimento, E - 81, cuyas condiciones de operación y resultados se muestran en la tabla 5-41.

**Tabla 5-1** Condiciones en la síntesis de hidrotalcitas utilizando nitratos

Condiciones de operación		
Velocidad de agitación = 200 r.p.m. Temperatura = 70°C		Tiempo de envejecimiento = 18 h Adición disolución A sobre B Relación NaOH/(M <sup>2+</sup> +M <sup>3+</sup> ) = 1,2
Composición molar de las disoluciones		
Exp.	S - 1	
Disolución A (moles)	Mg (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	0,30
	Al (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9 H <sub>2</sub> O	0,06
	H <sub>2</sub> O	33,3
Disolución B (moles)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,18
	NaOH	0,42
	H <sub>2</sub> O	20,0
Relación molar Mg/Al		
■ M <sub>2</sub> /M <sub>3</sub> -i		5,0
■ M <sub>2</sub> /M <sub>3</sub> -f (F.R.X.)		3,3
As (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ) – B.E.T.		265

**Tabla 5-2** Condiciones en la síntesis de hidrotalcitas utilizando cloruros

Condiciones de operación			
Velocidad de agitación = 500 r.p.m. Temperatura = 70°C		Tiempo de envejecimiento =18 h Adición disolución B sobre A Relación NaOH/(M <sup>2+</sup> +M <sup>3+</sup> ) = 1,9	
Composición molar de las disoluciones			
Exp.		S - 2	S - 3
Disolución A (moles)	MgCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	0,050	0,050
	AlCl <sub>3</sub> · 9 H <sub>2</sub> O	0,017	0,020
	H <sub>2</sub> O	2,780	2,780
Disolución B (moles)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,012	0,012
	NaOH	0,130	0,130
	H <sub>2</sub> O	5,550	5,550
Relación molar Mg/Al			
■ M <sub>2</sub> /M <sub>3</sub> -i		3,0	2,5
■ M <sub>2</sub> /M <sub>3</sub> -f (F.R.X.)		3,4	2,5
As (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ) – B.E.T.		280	322

**Tabla 5-3** Estudio de las condiciones de operación de la síntesis de las hidrotalcitas

Composición de las disoluciones					
Disolución A (composición molar)					
Mg (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O		0,30			
Al (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9 H <sub>2</sub> O		0,06			
H <sub>2</sub> O		33,3			
Disolución B (composición molar)					
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		0,18			
NaOH		0,42			
H <sub>2</sub> O		20,0			
Condiciones de operación					
Temperatura de síntesis = 70°C			M <sub>2</sub> /M <sub>3</sub> -i = 5,0 Relación NaOH/(M <sup>2+</sup> + M <sup>3+</sup> ) = 1,2		
Exp.	t <sub>envejecimiento</sub> (h)	Orden de adición	ω (r.p.m.)	M <sub>2</sub> /M <sub>3</sub> -f (F.R.X.)	As (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )
S - 4	18	A sobre B	0*	3,2	274
S – 5	18	B sobre A	200	3,0	298
S – 6	24,48,72	A sobre B	200	3,0	351,298,319

\*Sólo durante el período de envejecimiento

**Tabla 5-4** Estudio de la relación Mg/Al

Condiciones de operación			
$\omega$ =200 r.p.m. Temperatura = 70°C		Tiempo de envejecimiento =18 h Adición disolución A sobre B	
Composición molar de las disoluciones			
Experimento		S - 7	S - 8
Disolución A (moles)	Mg (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6 H <sub>2</sub> O	0,18	0,24
	Al (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9 H <sub>2</sub> O	0,06	0,06
	H <sub>2</sub> O	22,2	27,8
Disolución B (moles)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,06	0,12
	NaOH	0,19	0,29
	H <sub>2</sub> O	13,3	16,6
Relación molar Mg/Al			
■ M <sub>2</sub> /M <sub>3</sub> -i		3,0	4,0
■ M <sub>2</sub> /M <sub>3</sub> -f (F.R.X.)		1,2	2,2
As (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ) – B.E.T.		207	296
Relación NaOH/(M <sup>2+</sup> +M <sup>3+</sup> )		0,9	1,0

**Tabla 5-5** Influencia de la cantidad de agente precipitante

Condiciones de operación		
$\omega = 200$ r.p.m. Temperatura = 70°C		Tiempo de envejecimiento = 18 h Adición disolución A sobre B Relación NaOH/(M <sup>2+</sup> +M <sup>3+</sup> ) = 2,2
Composición molar de las disoluciones		
Experimento		S - 9
Disolución A (moles)	Mg (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	0,30
	Al (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9 H <sub>2</sub> O	0,06
	H <sub>2</sub> O	33,3
Disolución B (moles)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,18
	NaOH	0,78
	H <sub>2</sub> O	20,0
Relación molar Mg/Al		
■ M <sub>2</sub> /M <sub>3</sub> -i		5,0
■ M <sub>2</sub> /M <sub>3</sub> -f (F.R.X.)		4,4
As (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ) – B.E.T		232

**Tabla 5-6** Síntesis de hidrotalcitas con diferentes cationes

Condiciones de operación				
$\omega$ =200 r.p.m. Temperatura = 70°C		Tiempo de envejecimiento =18 h Adición disolución A sobre B $M_2/M_3\text{-i} = 5,0$ Relación $\text{NaOH}/(M^{2+}+M^{3+}) = 1,2$		
		Composición molar de las disoluciones		
Experimento		S - 10	S - 11	S - 12
$M^{2+}$		$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$
$M^{3+}$		$\text{Al}^{3+}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Al}^{3+}$
Disolución A (moles)	$M^{2+}$	0,30	0,30	0,30
	$M^{3+}$	0,06	0,06	0,06
	$\text{H}_2\text{O}$	33,3	33,3	33,3
Disolución B (moles)	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	0,18	0,18	0,18
	NaOH	0,42	0,42	0,42
	$\text{H}_2\text{O}$	20,0	20,0	20,0
$M_2/M_3\text{-f (F.R.X.)}$		5,2	6,8	4,2
$\text{As (m}^2\cdot\text{g}^{-1}) - \text{B.E.T}$		103	-	-



**Tabla 5-6** Síntesis de hidrotalcitas con diferentes cationes (Continuación)

Condiciones de operación				
$\omega$ =200 r.p.m. Temperatura = 70°C		Tiempo de envejecimiento =18 h		
		Adición disolución A sobre B		
		$M_2/M_3-i = 5,0$		
		Relación $NaOH/(M^{2+}+M^{3+}) = 1,2$		
Composición molar de las disoluciones				
Experimento		S - 13	S - 14	S - 15
Disolución A (moles)	$M^{2+}$	$Mn^{2+}$	$NH_4^+$	$Ba^{2+}$
	$M^{3+}$	$Al^{3+}$	$Al^{3+}$	$Al^{3+}$
	$M^{2+}$	0,30	0,30	0,30
	$M^{3+}$	0,06	0,06	0,06
Disolución B (moles)	$H_2O$	33,3	33,3	33,3
	$Na_2CO_3$	0,18	0,18	0,18
	NaOH	0,42	0,42	0,42
	$H_2O$	20,0	20,0	20,0
$M_2/M_3-f$ (F.R.X.)				
As ( $m^2 \cdot g^{-1}$ ) – B.E.T		107	-	50

**Tabla 5-6** Síntesis de hidrotalcitas con diferentes cationes (Continuación)

Condiciones de operación				
$\omega$ =200 r.p.m. Temperatura = 70°C		Tiempo de envejecimiento =18 h		
		Adición disolución A sobre B		
		$M_2/M_3-i = 5,0$		
		Relación $NaOH/(M^{2+}+M^{3+}) = 1,2$		
Composición molar de las disoluciones				
Experimento		S - 16	S - 17	S - 18
Disolución A (moles)	$M^{2+}$	$Fe^{2+}(*)$	$Co^{2+}$	$Ca^{2+}$
	$M^{3+}$	$Al^{3+}$	$Al^{3+}$	$Al^{3+}$
	$M^{2+}$	0,30	0,30	0,30
	$M^{3+}$	0,06	0,06	0,06
Disolución B (moles)	$H_2O$	33,3	33,3	33,3
	$Na_2CO_3$	0,18	0,18	0,18
	NaOH	0,42	0,42	0,42
	$H_2O$	20,0	20,0	20,0
$M_2/M_3-f$ (F.R.X.)		1,0	5,1	2,5º
As ( $m^2 \cdot g^{-1}$ ) – B.E.T		84,4	124	60,8

(\*)  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$

**Tabla 5-6** Síntesis de hidrotalcitas con diferentes cationes (Continuación)

Condiciones de operación					
$\omega$ = 200 r.p.m. Temperatura = 70°C		Tiempo de envejecimiento = 18 h Adición disolución A sobre B $M_2/M_3-i = 5,0$ Relación $NaOH/(M^{2+}+M^{3+}) = 2,2$			
		Composición molar de las disoluciones			
Experimento		S - 19	S - 20	S - 21	S - 22
$M^{2+}$		$Ca^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Mg^{2+}$
$M^{3+}$		$Al^{3+}$	$Al^{3+}$	$Al^{3+}$	$Cr^{3+}$
Disolución A (moles)	$M^{2+}$	0,30	0,30	0,30	0,30
	$M^{3+}$	0,06	0,06	0,06	0,06
	H <sub>2</sub> O	33,3	33,3	33,3	33,3
Disolución B (moles)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,18	0,18	0,18	0,18
	NaOH	0,78	0,78	0,78	0,78
	H <sub>2</sub> O	20	20	20	20
$M_2/M_3-f$ (F.R.X.)		2,5	3,6	5,3	2,2
As (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ) – B.E.T		48,1	261	55,4	191

Tabla 5-7 Estudio de la relación Mg/Al

Condiciones de operación				
$T_{\text{reacción}} = 350^{\circ}\text{C}$ Patmosférica $F/W = 0,087 \text{ mol}_{\text{isopropanol}} \cdot (\text{g}_{\text{catalizador}} \cdot \text{h})^{-1}$ Relación $\text{N}_2/\text{isopropanol} = 2,2$ $\text{moles}_{\text{isopropanol}} \cdot i = 0,0221$				
Masa de catalizador = 300 mg Temperatura de calcinación = $550^{\circ}\text{C}$				
Parámetros de reacción				
EN - 1: Relación Mg/Al-f = 1,2 (S - 7)				
$t_R$ (h)	$\text{moles}_{\text{isopropanol}}$	$\text{moles}_{\text{acetona}}$	$X_{\text{isopropanol}}$	$S_{\text{acetona}}$
3	0,0069	0,0017	69	11
EN - 2: Relación Mg/Al-f = 2,2 (S - 8)				
$t_R$ (h)	$\text{moles}_{\text{isopropanol}}$	$\text{moles}_{\text{acetona}}$	$X_{\text{isopropanol}}$	$S_{\text{acetona}}$
3	0,0052	0,0003	77	1,5
EN - 3: Relación Mg/Al = 3,3 (S - 1)				
$t_R$ (h)	$\text{moles}_{\text{isopropanol}}$	$\text{moles}_{\text{acetona}}$	$X_{\text{isopropanol}}$	$S_{\text{acetona}}$
3	0,0052	0,0003	76	2,0
EN - 4: Relación Mg/Al = 4,4 (S - 9)				
$t_R$ (h)	$\text{moles}_{\text{isopropanol}}$	$\text{moles}_{\text{acetona}}$	$X_{\text{isopropanol}}$	$S_{\text{acetona}}$
3	0,0093	0,0004	58	2,9

Tabla 5-8 Influencia de la temperatura de calcinación del catalizador en el ensayo catalítico

Condiciones de operación				
$T_{\text{reacción}} = 350^{\circ}\text{C}$ Patmosférica $F/W = 0,087 \text{ mol}_{\text{isopropanol}} \cdot (\text{g}_{\text{catalizador}} \cdot \text{h})^{-1}$ Relación $\text{N}_2/\text{isopropanol} = 2,2$ $\text{moles}_{\text{isopropanol}} \cdot i = 0,0221$				
Masa de catalizador = 300 mg Relación Mg/Al-f = 3,3				
Parámetros de reacción				
EN - 5: $T_{\text{calcinación}} = 350^{\circ}\text{C}$				
$t_R$ (h)	$\text{moles}_{\text{isopropanol}}$	$\text{moles}_{\text{acetona}}$	$X_{\text{isopropanol}}$	$S_{\text{acetona}}$
3	0,0056	0,0024	75	15
EN - 6: $T_{\text{calcinación}} = 450^{\circ}\text{C}$				
$t_R$ (h)	$\text{moles}_{\text{isopropanol}}$	$\text{moles}_{\text{acetona}}$	$X_{\text{isopropanol}}$	$S_{\text{acetona}}$
3	0,0055	0,0011	75	6,8
EN - 7: $T_{\text{calcinación}} = 650^{\circ}\text{C}$				
$t_R$ (h)	$\text{moles}_{\text{isopropanol}}$	$\text{moles}_{\text{acetona}}$	$X_{\text{isopropanol}}$	$S_{\text{acetona}}$
3	0,0058	0,0010	74	5,9

**Tabla 5-9** Materiales derivados de la hidrotalcita con diferentes cationes

Condiciones de operación				
$T_{\text{reacción}} = 350^{\circ}\text{C}$ Patmosférica $F/W = 0,087 \text{ mol}_{\text{isopropanol}} \cdot (\text{g}_{\text{catalizador}} \cdot \text{h})^{-1}$ Relación $\text{N}_2/\text{isopropanol} = 2,2$ $\text{moles}_{\text{isopropanol}} = 0,0221$				
Masa de catalizador = 300 mg Temperatura de calcinación = $550^{\circ}\text{C}$				
Parámetros de reacción				
<b>EN - 8: Relación Cu/Al-f = 5,2 (S - 10)</b>				
$t_R$ (h)	$\text{moles}_{\text{isopropanol}}$	$\text{moles}_{\text{acetona}}$	$X_{\text{isopropanol}}$	$S_{\text{acetona}}$
3	0,0042	0,0043	81	24
<b>EN - 9: Relación Mn/Al-f = 4,3 (S - 13)</b>				
$t_R$ (h)	$\text{moles}_{\text{isopropanol}}$	$\text{moles}_{\text{acetona}}$	$X_{\text{isopropanol}}$	$S_{\text{acetona}}$
3	0,0111	0,0021	50	19
<b>EN - 10: Relación Ba/Al = 68 (S - 15)</b>				
$t_R$ (h)	$\text{moles}_{\text{isopropanol}}$	$\text{moles}_{\text{acetona}}$	$X_{\text{isopropanol}}$	$S_{\text{acetona}}$
3	0,0093	0,0011	58	8,3
<b>EN - 11: Relación Fe/Al = 1,0 (S - 16)</b>				
$t_R$ (h)	$\text{moles}_{\text{isopropanol}}$	$\text{moles}_{\text{acetona}}$	$X_{\text{isopropanol}}$	$S_{\text{acetona}}$
3	0,0069	0,0027	69	18
<b>EN - 12: Relación Co/Al-f = 5,1 (S - 17)</b>				
$t_R$ (h)	$\text{moles}_{\text{isopropanol}}$	$\text{moles}_{\text{acetona}}$	$X_{\text{isopropanol}}$	$S_{\text{acetona}}$
3	0,0052	0,0010	76	6,2
<b>EN - 13: Relación Ca/Al-f = 2,5 (S - 19)</b>				
$t_R$ (h)	$\text{moles}_{\text{isopropanol}}$	$\text{moles}_{\text{acetona}}$	$X_{\text{isopropanol}}$	$S_{\text{acetona}}$
3	0,0091	0,0005	59	3,5
<b>EN - 14: Relación Ni/Al = 3,6 (S - 20)</b>				
$t_R$ (h)	$\text{moles}_{\text{isopropanol}}$	$\text{moles}_{\text{acetona}}$	$X_{\text{isopropanol}}$	$S_{\text{acetona}}$
3	0,0098	0,0044	56	36
<b>EN - 15: Relación Zn/Al = 5,3 (S - 21)</b>				
$t_R$ (h)	$\text{moles}_{\text{isopropanol}}$	$\text{moles}_{\text{acetona}}$	$X_{\text{isopropanol}}$	$S_{\text{acetona}}$
3	0,0098	0,0049	56	39
<b>EN - 16: Relación Mg/Cr = 2,2 (S - 22)</b>				
$t_R$ (h)	$\text{moles}_{\text{isopropanol}}$	$\text{moles}_{\text{acetona}}$	$X_{\text{isopropanol}}$	$S_{\text{acetona}}$
3	0,0059	0,0045	73	28

**Tabla 5-10** Otros materiales en la descomposición de isopropanol

Condiciones de operación				
$T_{\text{reacción}} = 350^{\circ}\text{C}$ Patmosférica $F/W = 0,087 \text{ mol}_{\text{isopropanol}} \cdot (\text{g}_{\text{catalizador}} \cdot \text{h})^{-1}$ Relación $\text{N}_2/\text{isopropanol} = 2,2$ $\text{moles}_{\text{isopropanol}-i} = 0,0221$				
Masa de catalizador = 300 mg Temperatura de calcinación = $550^{\circ}\text{C}$				
Parámetros de reacción				
EN - 17: $\text{MgO}$				
$t_R$ (h)	$\text{moles}_{\text{isopropanol}}$	$\text{moles}_{\text{acetona}}$	$X_{\text{isopropanol}}$	$S_{\text{acetona}}$
3	0,0091	0,0005	59	3,9
EN - 18: $\text{Al}_2\text{O}_3$				
$t_R$ (h)	$\text{moles}_{\text{isopropanol}}$	$\text{moles}_{\text{acetona}}$	$X_{\text{isopropanol}}$	$S_{\text{acetona}}$
3	0,0041	0,0003	81	1,7

**Tabla 5-11** Selección del método de epoxidación

Condiciones de operación				
$\text{Moles } \text{H}_2\text{O}_2 = 0,164$ Volumen metanol = 60 mL $\omega = 300 \text{ r.p.m.}$ $T_{\text{reacción}} = 60^{\circ}\text{C}$				
Masa de catalizador = 300 mg $T_{\text{calcinación}} = 450^{\circ}\text{C}$ Relación $\text{Mg}/\text{Al-f} = 3,3$				
Parámetros de reacción				
E - 1: octeno – benzonitrilo - metanol				
tiempo (h)	$\text{moles}_{\text{octeno}}$	$\text{moles}_{\text{benzonitrilo}}$	$X_{\text{octeno}}$	$X_{\text{benzonitrilo}}$
0	0,0237	0,063	0	0
0,1	0,0223	0,06	5,6	4,8
0,5	0,0207	0,0496	12,7	21,3
1	0,0170	0,054	28,3	14,4
7	0,0050	0,0366	18,3	35,4
9	0,0038	0,0322	78,9	42,0

**Tabla 5-11** Selección del método de epoxidación (Continuación)

Condiciones de operación				
moles H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 0,0520		Masa de catalizador = 300 mg		
moles dodecilsulfato sódico = 0,0012		T <sub>calcinación</sub> = 450°C		
Volumen 1,2-dicloroetano = 60 ml		Relación Mg/Al-f = 3,3		
ω =300 r.p.m.				
T <sub>reacción</sub> = 60°C				
Parámetros de reacción				
E - 2: octeto - isobutiramida – dodecilsulfato sódico				
Tiempo (h)	moles <sub>octeno</sub>	moles <sub>isobutiramida</sub>	X <sub>octeno</sub>	X <sub>isobutiramida</sub>
0	0,0245	0,0305	0	0
0,083	0,0251	0,0243	0,0	20,4
0,167	0,0256	0,0324	0,0	0,0
0,25	0,0250	0,022	0,0	27,9
0,5	0,0247	0,0159	0,0	47,7
1	0,0245	0,0234	0,0	23,2
3	0,024	0,0192	1,7	37,0

**Tabla 5-12** Influencia de la naturaleza de la olefina

Condiciones de operación				
Moles H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 0,164		Masa de catalizador = 300 mg		
Volumen metanol = 60 mL		T <sub>calcinación</sub> = 450°C		
ω =300 r.p.m.		Relación Mg/Al-f = 3,3		
T <sub>reacción</sub> = 60°C				
Parámetros de reacción				
E - 3: ciclohexeno				
tiempo (h)	moles <sub>ciclohexeno</sub>	moles <sub>benzonitrilo</sub>	X <sub>ciclohexeno</sub>	X <sub>benzonitrilo</sub>
0	0,0234	0,0630	0	0
0,08	0,0144	0,0440	38,5	30,2
0,17	0,0160	0,0441	31,5	30,1
0,25	0,0128	0,0431	45,3	31,7
0,5	0,0133	0,0476	43,1	24,5
1	0,0081	0,0413	65,2	34,5
3	0,0042	0,0360	82,2	42,9
7	0,0017	0,0290	92,7	54,1
9	0,0000	0,0275	100,0	56,3

**Tabla 5-13** Influencia de la temperatura de reacción

Condiciones de operación				
moles H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 0,164 Volumen metanol = 60 mL ω =300 r.p.m.		Masa de catalizador = 300 mg Temperatura de calcinación = 450°C Relación Mg/Al-f = 3,3		
Parámetros de reacción				
E - 4: T <sub>epoxidación</sub> = 28°C				
tiempo (h)	moles <sub>ciclohexeno</sub>	moles <sub>benzonitrilo</sub>	X <sub>ciclohexeno</sub>	X <sub>benzonitrilo</sub>
0	0,0234	0,0630	0	0
0,08	0,0199	0,0483	14,8	23,3
0,17	0,0204	0,0542	12,9	14,0
0,25	0,025	0,0667	-	-
0,5	0,0221	0,058	5,5	8,4
1	0,0219	0,0565	6,3	10,4
3	0,0136	0,0389	42,0	38,2
7	0,005	0,0301	78,7	52,3
9	0,003	0,0335	87,2	46,8
Parámetros de reacción				
E - 5: T <sub>epoxidación</sub> = 40°C				
tiempo (h)	moles <sub>ciclohexeno</sub>	moles <sub>benzonitrilo</sub>	X <sub>ciclohexeno</sub>	X <sub>benzonitrilo</sub>
0	0,0234	0,0630	0	0
0,05	0,0165	0,0590	29,3	6,3
0,12	0,0181	0,0676	22,5	-
0,25	0,0184	0,0652	21,3	-
0,5	0,0141	0,0518	39,7	17,8
1	0,0113	0,0345	51,9	45,2
3	0,005	0,0395	78,5	37,3
7	0,0015	0,0339	93,6	46,2
9	0,0014	0,0352	94,2	44,2

**Tabla 5-13** Influencia de la temperatura de reacción (Continuación)

Condiciones de operación				
moles H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 0,164 Volumen metanol = 60 mL ω =300 r.p.m.		Masa de catalizador = 300 mg T <sub>calcinación</sub> = 450°C Relación Mg/Al-f = 3,3		
Parámetros de reacción				
E - 6: T <sub>epoxidación</sub> = 80°C				
tiempo (h)	moles <sub>ciclohexeno</sub>	moles <sub>benzonitrilo</sub>	X <sub>ciclohexeno</sub>	X <sub>benzonitrilo</sub>
0	0,0234	0,0630	0	0
0,08	0,0192	0,0664	18,0	-
0,17	0,0127	0,0372	45,6	40,9
0	0,0129	0,0567	44,9	10,0
1	0,0078	0,0469	66,7	25,6
1	0,0052	0,0431	77,7	31,7
3	0,0022	-	90,6	82,3
7	0	0,0275	100	56,4
9	0	0,0227	100	63,9



Tabla 5-14 Influencia de la relación Mg/Al

Condiciones de operación						
moles $\text{H}_2\text{O}_2$ = 0,164 Volumen disolvente = 60 mL $\omega$ = 300 r.p.m. $T_{\text{reacción}}$ = 60°C						
Masa de catalizador = 300 mg $T_{\text{calcínación}}$ = 550°C						
Parámetros de reacción						
E - 7: Relación Mg/Al-f = 1,2 (S - 7)						
tiempo (h)	moles <sub>ciclohexeno</sub>	moles <sub>benzonitrilo</sub>	moles <sub><math>\text{H}_2\text{O}_2</math></sub>	$X_{\text{ciclohexeno}}$	$X_{\text{benzonitrilo}}$	$X_{\text{H}_2\text{O}_2}$
0	0,023	0,063	0,1647	0,0	0	0
0,25	0,019	0,060		17,4	4,6	
0,5	0,0197	0,059		15,8	6,3	
1	0,0185	0,061	0,1552	20,9	3,6	5,8
1,5	0,0167	0,058	0,1455	28,8	7,5	11,6
2	0,0135	0,051	0,1463	42,6	18,2	11,2
2,5	0,0079	0,0461	0,1345	66,3	26,7	18,3
3	0,0068	0,0418	0,1275	71,1	33,6	22,6
Parámetros de reacción						
E - 8: Relación Mg/Al-f = 2,2 (S - 8)						
tiempo (h)	moles <sub>ciclohexeno</sub>	moles <sub>benzonitrilo</sub>	moles <sub><math>\text{H}_2\text{O}_2</math></sub>	$X_{\text{ciclohexeno}}$	$X_{\text{benzonitrilo}}$	
0	0,0234	0,0630	0,1645	0,0	0	0
0,25	0,0188	0,0632		19,7	-	
0,5	0,0168	0,0578		28,3	8,4	
1	0,0152	0,0556	0,1516	35,2	11,8	7,8
1,5	0,0110	0,0520	0,1442	53,1	17,5	12,3
2	0,0071	0,0469	0,1334	69,8	25,6	18,9
2,5	0,0046	0,0419	0,1143	80,2	33,5	30,5
3	0,0034	0,0363	0,1103	85,3	42,5	33,0

**Tabla 5-14** Influencia de la relación Mg/Al (Continuación)

Condiciones de operación						
moles $\text{H}_2\text{O}_2$ = 0,164 Volumen disolvente = 60 mL $\omega$ = 300 r.p.m. $T_{\text{reacción}}$ = 60°C						
Masa de catalizador = 300 mg $T_{\text{calcinación}}$ = 550°C						
Parámetros de reacción						
E - 9: Relación Mg/Al = 3,3 (S - 1)						
tiempo (h)	moles <sub>ciclohexeno</sub>	moles <sub>benzonitrilo</sub>	moles <sub><math>\text{H}_2\text{O}_2</math></sub>	$X_{\text{ciclohexeno}}$	$X_{\text{benzonitrilo}}$	$X_{\text{H}_2\text{O}_2}$
0	0,0235	0,0631	0,1646	0,0	0	0
0,25	0,0210	0,0612		10,7	3,0	
0,5	0,0179	0,0568		24,0	9,9	
1	0,0175	0,0563	0,1503	25,3	10,8	8,7
1,5	0,0134	0,0491	0,1404	42,9	22,1	14,7
2	0,0096	0,0434	0,1167	59,1	31,2	29,1
2,5	0,0046	0,0403	0,1167	80,6	36,2	29,1
3	0,0034	0,0353	0,1099	85,4	44,1	33,2

**Tabla 5-15** Influencia de la cantidad de agente precipitante

Condiciones de operación						
moles $\text{H}_2\text{O}_2$ = 0,164 Volumen disolvente = 60 mL $\omega$ = 300 r.p.m. $T_{\text{reacción}}$ = 60°C						
Masa de catalizador = 300 mg $T_{\text{calcinación}}$ = 550°C Relación Mg/Al-f = 4,4						
Parámetros de reacción						
E - 10: Relación molar agente precipitante / suma de cationes = 2,2 (S - 9)						
tiempo (h)	moles <sub>ciclohexeno</sub>	moles <sub>benzonitrilo</sub>	moles <sub><math>\text{H}_2\text{O}_2</math></sub>	$X_{\text{ciclohexeno}}$	$X_{\text{benzonitrilo}}$	$X_{\text{H}_2\text{O}_2}$
0	0,0235	0,0629	0,1647	0,0	0,0	0
0,25	0,0242	0,0564		-	10,4	
0,5	0,0204	0,0541		13,2	13,9	
1	0,0186	0,0542	0,1554	21,0	13,8	5,6
1,5	0,0163	0,0464	0,1469	30,7	26,2	10,8
2	0,0100	0,0425	0,1345	57,5	32,5	18,3
2,5	0,0064	0,0371	0,1202	72,9	40,9	27,0
3	0,0041	0,0343	0,1134	82,6	45,5	31,2

Tabla 5-16 Epoxidación con hidrotalcitas con diferentes cationes

Condiciones de operación						
moles $\text{H}_2\text{O}_2$ = 0,164 Volumen disolvente = 60 mL $\omega$ = 300 r.p.m. $T_{\text{reacción}}$ = 60°C Masa de catalizador = 300 mg $T_{\text{calcinación}}$ = 550°C						
Parámetros de reacción						
E - 11: Relación Ni/Al = 3,6 (S - 20)						
tiempo (h)	moles <sub>ciclohexeno</sub>	moles <sub>benzonitrilo</sub>	moles <sub><math>\text{H}_2\text{O}_2</math></sub>	$X_{\text{ciclohexeno}}$	$X_{\text{benzonitrilo}}$	$X_{\text{H}_2\text{O}_2}$
0	0,0236	0,0630	0,1645	0,0	0,0	0
0,25	0,0177	0,0683		25,0	-	
0,5	0,0189	0,0645		19,9	-	
1	0,0174	0,0616	0,1240	26,3	-	24,7
1,5	0,0156	0,0681	0,1028	34,0	-	37,5
2	0,0162	0,0629	0,0626	31,3	-	61,9
2,5	0,0138	0,0652	0,0239	41,7	-	85,5
3	0,0142	0,0603	0,0077	39,8	4,2	95,3
Parámetros de reacción						
E - 12: Relación Co/Al-f = 5,1 (S - 17)						
tiempo (h)	moles <sub>ciclohexeno</sub>	moles <sub>benzonitrilo</sub>	$X_{\text{ciclohexeno}}$	$X_{\text{benzonitrilo}}$		
0	0,0234	0,063	0	0		
3	0,0108	0,063	0	53,7		

**Tabla 5-17** Efecto de la temperatura de calcinación del catalizador en la epoxidación de olefinas

Condiciones de operación				
moles $\text{H}_2\text{O}_2$ = 0,164 Volumen metanol = 60 mL $\omega$ = 300 r.p.m. $T_{\text{reacción}}$ = 60°C				
Masa de catalizador = 300 mg Relación Mg/Al-f = 3,3				
Parámetros de reacción				
E - 13: Sin calcinar*				
tiempo (h)	moles <sub>ciclohexeno</sub>	moles <sub>benzonitrilo</sub>	$X_{\text{ciclohexeno}}$	$X_{\text{benzonitrilo}}$
0	0,0234	0,063	0	0
0,08	0,0196	0,059	16,1	6,4
0,17	0,0229	0,0645	2,1	-
0,25	0,0235	0,065	-	-
0,5	0,0179	0,0578	23,5	8,3
1	0,0151	0,0528	35,6	16,3
3	0,0106	0,0523	54,5	17,0
7	0,0054	0,0456	76,9	27,6
9	0,0041	0,0441	82,5	30,1
Parámetros de reacción				
E - 14: $T_{\text{calcinación}} = 140^\circ\text{C}$				
tiempo (h)	moles <sub>ciclohexeno</sub>	moles <sub>benzonitrilo</sub>	$X_{\text{ciclohexeno}}$	$X_{\text{benzonitrilo}}$
0	0,0234	0,063	0	0
0,5	0,0161	0,0587	31,1	6,9
1,2	0,0135	0,0561	47,3	16,6
7	0,0020	0,0436	91,3	30,7
9	0,0011	0,0421	95,2	33,2
Parámetros de reacción				
E - 15: $T_{\text{calcinación}} = 250^\circ\text{C}$				
tiempo (h)	moles <sub>ciclohexeno</sub>	moles <sub>benzonitrilo</sub>	$X_{\text{ciclohexeno}}$	$X_{\text{benzonitrilo}}$
0	0,0234	0,063	0	0
0,5	0,0118	0,0503	49,8	20,2
1	0,0112	0,0472	52,1	25,1
3	0,005	0,0419	78,5	33,5
7	0,0013	0,0406	94,4	35,6
9	0,0007	0,0359	97,0	43,0

\* El material se seca a 110°C pero no ha sido calcinado

**Tabla 5-17** Efecto de la temperatura de calcinación del catalizador (Continuación)

Condiciones de operación				
moles $\text{H}_2\text{O}_2$ = 0,164 Volumen metanol = 60 mL $\omega$ = 300 r.p.m. $T_{\text{reacción}}$ = 60°C				
Masa de catalizador = 300 mg Relación Mg/Al-f = 3,3				
Parámetros de reacción				
E - 16: $T_{\text{calcinación}} = 350^\circ\text{C}$				
tiempo (h)	moles ciclohexeno	moles benzonitrilo	$X_{\text{ciclohexeno}}$	$X_{\text{benzonitrilo}}$
0	0,0234	0,063	0	0
0,5	0,0168	0,0474	28,1	24,7
0,9	0,0133	0,0414	43,1	34,4
3	0,0045	0,0355	80,9	43,7
7,3	0,0014	0,029	94,1	54,0
9	0,001	0,0258	95,6	59,1
Parámetros de reacción				
E - 17: $T_{\text{calcinación}} = 450^\circ\text{C}$				
tiempo (h)	moles ciclohexeno	moles benzonitrilo	$X_{\text{ciclohexeno}}$	$X_{\text{benzonitrilo}}$
0	0,0234	0,063	0	0
0,5	0,0129	0,0511	44,9	18,8
1,0	0,0084	0,0442	64,2	29,9
3	0,0034	0,0365	85,4	42,1
7	0,0008	0,0305	96,6	51,6
9	0	0,0287	100,0	54,4

**Tabla 5-17** Efecto de la temperatura de calcinación del catalizador (Continuación)

Condiciones de operación				
moles $\text{H}_2\text{O}_2$ = 0,164 Volumen metanol = 60 mL $\omega$ = 300 r.p.m. $T_{\text{reacción}}$ = 60°C				
Masa de catalizador = 300 mg Relación Mg/Al-f = 3,3				
Parámetros de reacción				
E - 18: $T_{\text{calcinación}} = 550^\circ\text{C}$				
tiempo (h)	moles ciclohexeno	moles benzonitrilo	$X_{\text{ciclohexeno}}$	$X_{\text{benzonitrilo}}$
0	0,0234	0,063	0	0
0,5	0,0118	0,0482	49,8	23,5
1,0	0,0097	0,05	58,5	20,6
3	0,003	0,0338	87,0	46,3
7	0,0007	0,0278	96,8	55,9
9	0	0,0259	100	58,9
Parámetros de reacción				
E - 19: $T_{\text{calcinación}} = 650^\circ\text{C}$				
tiempo (h)	moles ciclohexeno	moles benzonitrilo	$X_{\text{ciclohexeno}}$	$X_{\text{benzonitrilo}}$
0	0,0234	0,063	0	0
0,083	0,0209	0,0611	10,8	3,0
0,167	0,0212	0,0617	9,3	2,1
0,25	0,0211	0,0593	9,8	6,0
0,5	0,015	0,0549	35,7	12,9
1,5	0,0076	0,0376	67,4	40,4
3	0,004	0,0333	83,1	47,1
7	0	0,0256	100	59,4
9	0	0,0156	100	75,3

Tabla 5-18 Influencia del agente activante

Condiciones de operación						
Volumen disolvente = 60 mL $\omega$ = 300 r.p.m. $T_{\text{reacción}}$ = 60°C			Masa de catalizador = 150 mg $T_{\text{calcinación}}$ = 550°C Relación Mg/Al-f = 3,3			
Parámetros de reacción						
E - 20: Benzonitrilo						
tiempo (h)	moles <sub>ciclohexeno</sub>	moles <sub>benzonitrilo</sub>	moles <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>	X <sub>ciclohexeno</sub>	X <sub>benzonitrilo</sub>	X <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>
0	0,0234	0,0630	0,1644	0	0	0,0
0,25	0,0185	0,0581	0,1545	20,8	7,7	6,0
0,5	0,0129	0,0561	0,1450	44,7	10,9	11,8
1	0,0088	0,0461	0,1480	62,4	26,7	10,0
1,5	0,0068	0,0422	0,1382	71,0	33,0	15,9
2	0,0043	0,0408	0,1297	81,7	35,1	21,1
2,5	0,0039	0,0374	0,1261	83,5	40,6	23,3
3	0,0038	0,0369	0,1276	83,9	41,5	22,4
Parámetros de reacción						
E - 21: Benzamida						
tiempo (h)	moles <sub>ciclohexeno</sub>	moles <sub>benzonitrilo</sub>	moles <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>	X <sub>ciclohexeno</sub>	X <sub>benzonitrilo</sub>	X <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>
0	0,0235	0,0631	0,1646	0,0	0,0	0,0
0,25	0,0253	0,0647	0,1636	-	-	0,6
0,5	0,0238	0,0622	0,1603	-	1,4	2,6
1	0,0242	0,0620		-	1,8	
1,5	0,0246	0,0623		-	1,2	
2	0,0257	0,0584	0,1571	-	7,4	4,5
2,5	0,0226	0,0580		3,8	8,0	

**Tabla 5-18** Influencia del agente activante (Continuación)

Condiciones de operación						
Volumen disolvente = 60 mL $\omega$ = 300 r.p.m. $T_{\text{reacción}} = 60^{\circ}\text{C}$			Masa de catalizador = 150 mg $T_{\text{calcinación}} = 550^{\circ}\text{C}$ Relación Mg/Al-f = 3,3			
Parámetros de reacción						
E - 22: Isobutironitrilo						
tiempo (h)	moles <sub>ciclohexeno</sub>	moles <sub>benzonitrilo</sub>	moles <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>	X <sub>ciclohexeno</sub>	X <sub>benzonitrilo</sub>	X <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>
0	0,0234	0,0631	0,1648	0	0	0,0
0,25	0,0234	0,0632	0,1680	-	-	-
0,5	0,0218	0,0639	0,1631	6,6	-	1,0
1	0,0174	0,0646	0,1591	25,7	-	3,5
1,5	0,0187	0,0624	0,1542	20,0	1,1	6,4
2	0,016	0,0615	0,1529	31,6	2,5	7,2
2,5	0,0222	0,0595	0,1505	5,0	5,7	8,7
3	0,0161	0,0606	0,1461	31,2	4,0	11,4
Parámetros de reacción						
E - 23: Isobutiramida						
tiempo (h)	moles <sub>ciclohexeno</sub>	moles <sub>benzonitrilo</sub>	moles <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>	X <sub>ciclohexeno</sub>	X <sub>benzonitrilo</sub>	X <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>
0	0,0234	0,0636	0,1647	0	0	0,0
0,25	0,023	0,060	0,1633	0,7	5,6	0,9
0,5	0,0207	0,0644	0,1646	11,5	-	0,1
1	0,0211	0,0622	0,1612	9,9	2,2	2,1
1,5	0,0221	0,0613	0,1575	5,5	3,7	4,4
2	0,022	0,059	0,1582	7,5	7,5	3,9
2,5	0,021	0,060	0,1533	10,1	5,9	6,9
3	0,0194	0,0634	0,1544	16,9	0,4	6,3



**Tabla 5-18** Influencia del agente activante (Continuación)

Condiciones de operación						
Volumen disolvente = 60 mL $\omega$ = 300 r.p.m. $T_{\text{reacción}}$ = 60°C			Masa de catalizador = 150 mg $T_{\text{calcinación}}$ = 550°C Relación Mg/Al-f = 3,3			
Parámetros de reacción						
E - 24: Acetonitrilo						
tiempo (h)	moles <sub>ciclohexeno</sub>	moles <sub>benzonitrilo</sub>	moles <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>	X <sub>ciclohexeno</sub>	X <sub>benzonitrilo</sub>	X <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>
0	0,0233	0,0627	0,1645	0	0	0,0
2,5	0,0179	0,0571	-	23,1	9,0	-
3	0,0196	0,0491	0,1427	15,8	21,7	13,2
Parámetros de reacción						
E - 25: Acetamida						
tiempo (h)	moles <sub>ciclohexeno</sub>	moles <sub>benzonitrilo</sub>	moles <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>	X <sub>ciclohexeno</sub>	X <sub>benzonitrilo</sub>	X <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>
0	0,0233	0,0627	0,1645	0	0	0
1,5	0,0228	0,0660	0,1576	3,3	-	4,2
2,5	0,0222	0,0578	0,1568	5,7	9,3	4,7
3	0,0215	0,0567	0,1517	8,6	11,0	7,8

Tabla 5-19 Influencia de la naturaleza del disolvente

Condiciones de operación						
Volumen disolvente = 60 mL $\omega$ = 300 r.p.m. $T_{\text{reacción}}$ = 60°C			Masa de catalizador = 150 mg $T_{\text{calcinación}}$ = 550°C Relación Mg/Al-f = 3,3			
Parámetros de reacción						
E - 26: Etanol						
tiempo (h)	moles <sub>ciclohexeno</sub>	moles <sub>benzonitrilo</sub>	moles <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>	X <sub>ciclohexeno</sub>	X <sub>benzonitrilo</sub>	X <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>
0	0,0239	0,0630	0,1644	0,0	0,0	0
0,25	0,0208	0,0608	0,1524	13,2	3,4	7,3
0,5	0,0196	0,0607	0,1874	18,0	3,7	-
1	0,0155	0,0571	0,1495	35,2	9,3	9,0
1,5	0,0150	0,0550		37,5	12,8	
2	0,0159	0,0564		33,4	10,4	
2,5	0,0162	0,0539	0,1328	32,5	14,4	19,2
3	0,0147	0,0528	0,1412	38,8	16,2	14,1
Parámetros de reacción						
E - 27 : 2-propanol						
tiempo (h)	moles <sub>ciclohexeno</sub>	moles <sub>benzonitrilo</sub>	moles <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>	X <sub>ciclohexeno</sub>	X <sub>benzonitrilo</sub>	X <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>
0	0,0234	0,0630	0,1647	0,0	0,0	0,0
0,25	0,0213	0,0638	0,1712	8,9	-	-
0,5	0,0214	0,0607	0,1676	8,2	3,5	-
1	0,0200	0,0583	0,1551	14,2	7,4	5,8
1,5	0,0194	0,0558	0,1603	16,8	11,4	2,7
2	0,0172	0,0552	0,1475	26,4	12,3	10,4
2,5	0,0172	0,0547	0,1449	26,3	13,2	12,0
3	0,0187	0,0491	0,1349	19,8	22,0	18,1

**Tabla 5-19** Influencia de la naturaleza del disolvente (Continuación)

Condiciones de operación						
Volumen disolvente = 60 mL $\omega$ = 300 r.p.m. $T_{\text{reacción}} = 60^{\circ}\text{C}$		Masa de catalizador = 150 mg $T_{\text{calcinación}} = 550^{\circ}\text{C}$ Relación Mg/Al-f = 3,3				
Parámetros de reacción						
E - 28 : Acetonitrilo						
tiempo (h)	moles <sub>ciclohexeno</sub>	moles <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>	X <sub>ciclohexeno</sub>	X <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>		
0	0,0234	0,1646	0	0,0		
0,25	0,0191	0,1539	18,5	6,5		
0,5	0,0188	0,1575	19,8	4,3		
1	-	0,1601	-	2,8		
1,5	-	0,1508	-	8,4		
2	0,0170	0,1446	27,6	12,1		
2,5	0,0167	0,1435	28,6	12,8		
3	0,0145	0,1382	38,2	16,0		
Parámetros de reacción						
E - 29: Dimetilformamida						
tiempo (h)	moles <sub>ciclohexeno</sub>	moles <sub>benzonitrilo</sub>	moles <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>	X <sub>ciclohexeno</sub>	X <sub>benzonitrilo</sub>	X <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>
0	0,0234	0,0630	0,1645	0	0	0
0,25	0,0210	0,0596	0,1678	10,1	5,3	-
0,5	0,0200	0,0615	0,1679	14,3	2,3	-
1	0,0219	0,0602	0,1582	6,2	4,5	3,8
1,5	0,0243	0,0596	-	-	5,3	-
2	0,0197	0,0579	0,1526	15,6	8,0	7,2
2,5	0,0184	0,0574	0,1610	21,2	8,8	2,1
3	0,0195	0,0567	0,1590	16,4	9,9	3,3

**Tabla 5-20** Estudio cinético: Influencia de la resistencia a la transferencia de materia externa

Condiciones de operación				
moles H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 0,164 Volumen metanol = 60 mL T <sub>reacción</sub> = 60°C		Masa de catalizador = 150 mg T <sub>calcinación</sub> = 450°C Relación Mg/Al-f = 3,3		
Parámetros de reacción				
E - 30: ω = 0 r.p.m.				
tiempo (h)	moles <sub>ciclohexeno</sub>	moles <sub>benzonitrilo</sub>	X <sub>ciclohexeno</sub>	X <sub>benzonitrilo</sub>
0	0,0234	0,063	0	0
0,17	0,0187	0,0503	20,1	20,2
0,25	0,0164	0,0536	30,0	14,9
0,5	0,0139	0,0489	40,4	22,5
1	0,0073	0,0398	68,8	36,9
3	0,0035	0,0281	84,9	55,4
Parámetros de reacción				
E - 31: ω = 400 r.p.m.				
tiempo (h)	moles <sub>ciclohexeno</sub>	moles <sub>benzonitrilo</sub>	X <sub>ciclohexeno</sub>	X <sub>benzonitrilo</sub>
0	0,0234	0,063	0	0
0,08	0,0195	0,0622	16,8	1,3
0,17	0,0171	0,0648	27,1	-
0,25	0,0171	0,0601	26,9	4,7
0,5	0,0160	0,038	31,5	40,3
1	0,0114	0,0506	51,2	19,7
3	0,0052	0,0412	78,0	34,6
7	0	0,0147	100,0	76,7

**Tabla 5-20** Estudio cinético: Influencia de la resistencia a la transferencia de materia externa (Continuación)

Condiciones de operación				
moles H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 0,164 Volumen metanol = 60 mL T <sub>reacción</sub> = 60°C		Masa de catalizador = 150 mg T <sub>calcinación</sub> = 450°C Relación Mg/Al-f = 3,3		
Parámetros de reacción				
E - 32: ω = 700 r.p.m.				
tiempo (h)	moles <sub>ciclohexeno</sub>	moles <sub>benzonitrilo</sub>	X <sub>ciclohexeno</sub>	X <sub>benzonitrilo</sub>
0	0,0235	0,0630	0	0
0,03	0,0177	0,0591	24,7	6,2
0,07	0,0189	0,0596	19,6	5,4
0,1	0,0216	0,0588	8,1	6,7
0,13	0,0199	0,0586	15,3	7,0
0,17	0,0174	0,0583	26,0	7,5
0,2	0,019	0,0573	19,1	9,0
0,25	0,0152	0,0537	35,3	14,8
0,5	0,0151	0,0578	35,7	8,3
1	0,018	0,0522	23,4	17,1
3	0,0107	0,0455	54,5	27,8
7	0,0055	0,0397	76,6	37,0
9	0,0044	0,0368	81,3	41,6

**Tabla 5-21** Estudio cinético: Influencia del tamaño de partícula

Condiciones de operación				
moles H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 0,164 Volumen metanol = 60 mL ω =300 r.p.m. T <sub>reacción</sub> = 60°C		Masa catalizador = 300 mg T <sub>calcinación</sub> = 550°C Relación Mg/Al-f = 3,3		
Parámetros de reacción				
E - 33: 0,052 mm				
tiempo (h)	moles <sub>ciclohexeno</sub>	moles <sub>benzonitrilo</sub>	X <sub>ciclohexeno</sub>	X <sub>benzonitrilo</sub>
0	0,0234	0,0630	0	0
0,08	0,0185	0,0389	21,1	38,3
0,17	0,0177	0,0533	24,5	15,5
0,25	0,0218	0,0603	6,9	4,4
0,5	0,0136	0,0549	41,8	12,8
1	0,0087	0,0396	62,7	37,2
2	0,0047	0,0340	80,0	46,1
3	0,0025	0,0271	89,4	57,0
Parámetros de reacción				
E - 34: 0,156 mm				
tiempo (h)	moles <sub>ciclohexeno</sub>	moles <sub>benzonitrilo</sub>	X <sub>ciclohexeno</sub>	X <sub>benzonitrilo</sub>
0	0,0234	0,0631	0	0
0,08	0,0199	0,0638	14,7	-
0,17	0,0170	0,0577	27,2	8,6
0,25	0,0173	0,0530	25,9	16,0
0,5	0,0111	0,0527	52,4	16,5
1	0,0062	0,0459	73,6	27,3
2	0,0038	0,0373	83,8	40,9
3	0,0016	0,0297	93,1	53,0

**Tabla 5-21** Estudio cinético: Influencia del tamaño de partícula (Continuación)

Condiciones de operación				
moles H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 0,164 Volumen metanol = 60 mL ω =300 r.p.m. T <sub>reacción</sub> = 60°C		Masa catalizador = 300 mg T <sub>calcinación</sub> = 550°C Relación Mg/Al-f = 3,3		
Parámetros de reacción				
E - 35: 0,249 mm				
tiempo (h)	moles <sub>ciclohexeno</sub>	moles <sub>benzonitrilo</sub>	X <sub>ciclohexeno</sub>	X <sub>benzonitrilo</sub>
0	0,0234	0,0630	0	0
0,17	0,0145	0,0502	38,1	20,3
0,25	0,0246	0,0498	-	20,9
0,5	0,0135	0,0469	42,4	25,5
1	0,0102	0,0365	56,6	42,1
2	0,0059	0,0314	74,6	50,2
3	0,0035	0,0265	85,1	58,0
Parámetros de reacción				
E - 36: 0,75 mm				
tiempo (h)	moles <sub>ciclohexeno</sub>	moles <sub>benzonitrilo</sub>	X <sub>ciclohexeno</sub>	X <sub>benzonitrilo</sub>
0	0,0234	0,063	0	0
0,17	0,0216	0,0681	7,6	-
0,25	0,0215	0,0708	8,1	-
0,5	0,0163	0,0595	30,4	5,5
1	0,0105	0,0524	55,2	16,9
2	0,0056	0,0431	76,1	31,6
3	0,0038	0,0402	83,6	36,2

**Tabla 5-22** Estudio cinético: Hidrólisis de nitrilos

Condiciones de operación						
Moles ciclohexeno = 0 moles H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 0,164 Volumen metanol = 60 mL ω= 300 r.p.m. T <sub>reacción</sub> = 60°C			Masa de catalizador = 150 mg T <sub>calcinación</sub> = 550°C Relación Mg/Al-f = 3,3			
Parámetros de reacción						
E - 37: Hidrólisis						
tiempo (h)	moles <sub>benzonitrilo</sub>	moles <sub>benzamida</sub>	moles <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>	X <sub>benzonitrilo</sub>	η <sub>benzamida</sub>	X <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>
0	0,0631	0	0,1645	0	0	0
0,02	0,0610	0		3,3	0,0	
0,03	0,0611	0,0002		3,1	0,2	
0,07	0,0630	0		0,0	0,0	
0,1	0,0660	0,0003		-	0,4	
0,17	0,0617	0,0003		2,1	0,5	
0,2	0,0618	0,0005		2,0	0,8	
0,25	0,0565	0,0009	0,1576	--	1,4	4,2
0,5	0,0611	0,0012	0,1531	3,1	1,9	6,9
1	0,0601	0,0023	0,1525	4,6	3,7	7,3
2	0,0581	0,0040	0,1472	7,9	6,4	10,5
3	0,0553	0,0052	0,1576	12,2	8,2	4,2



**Tabla 5-23** Estudio cinético: Influencia de la concentración inicial de epóxido de ciclohexeno

Condiciones de operación					
moles epóxido de ciclohexeno = 0,0117 Volumen metanol = 60 mL $\omega$ = 300 r.p.m. $T_{\text{reacción}} = 60^{\circ}\text{C}$			Masa de catalizador = 150 mg $T_{\text{calcinación}} = 550^{\circ}\text{C}$ Relación Mg/Al-f = 3,3		
Parámetros de reacción					
E - 38: Adición de epóxido de ciclohexeno					
tiempo (h)	moles <sub>ciclohexeno</sub>	moles <sub>epóxido</sub>	moles <sub>benzonitrilo</sub>	moles <sub>benzamida</sub>	moles <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>
0	0,0117	0,0116	0,0513	0,0116	0,1645
0,006	0,0098	0,0125	0,0504	0,0155	
0,011	0,0053	0,0122	0,0489	0,0155	
0,017	0,0097	0,0123	0,0478	0,0140	
0,033	0,0061	0,0123	0,0469	0,0151	
0,067	0,0102	0,0128	0,0472	0,0154	
0,100	0,0081	0,0129	0,0431	0,0155	
0,133	0,0091	0,0132	0,0471	0,0169	
0,167	0,0076	0,0139	0,0464	0,0173	
0,250	0,0075	0,0142	0,0449	0,0199	0,1599
0,5	0,0051	0,0156	0,0430	0,0244	0,1413
1	0,0033	0,0174	0,0383	0,0289	0,1465
2	0,0019	0,0187	0,0341	0,0322	0,1829
3	0,0013	0,0190	0,0315	0,0392	0,1343

**Tabla 5-24** Estudio cinético: Fenómeno de adsorción/desorción de reactivos

Condiciones de operación		
Volumen metanol = 60 mL $\omega$ = 300 r.p.m. masa de H <sub>2</sub> O=15,984 g T <sub>reacción</sub> = 60°C	Masa de catalizador = 150 mg T <sub>calcinación</sub> = 550°C Relación Mg/Al-f = 3,3	
Parámetros de reacción		
E - 39: Adsorción de reactivos sobre el catalizador		
tiempo (h)	moles <sub>ciclohexeno</sub>	moles <sub>benzonitrilo</sub>
0	0,0234	0,0631
0,006	0,0230	0,0627
0,01	0,0255	0,0630
0,02	0,0209	0,0628
0,03	0,0165	0,0651
0,07	0,0229	0,0632
0,10	0,0225	0,0588
0,13	0,0248	0,0639
0,17	0,0215	0,0617
0,2	0,0202	0,0679
0,25	0,0202	0,0658
0,5	0,0222	0,0626
1	0,0217	0,0624
2	0,0225	0,0626
3	0,0244	0,0627

**Tabla 5-25** Estudio cinético: Fenómeno de adsorción/desorción de productos

Condiciones de operación		
Volumen metanol = 60 mL $\omega$ = 300 r.p.m. Masa de H <sub>2</sub> O=15,984 g $T_{\text{reacción}}$ = 60°C	Masa de catalizador = 150 mg $T_{\text{calcinación}}$ = 550°C Relación Mg/Al-f = 3,3	
Parámetros de reacción		
E - 40: Adsorción de productos sobre el catalizador		
tiempo (h)	moles <sub>epóxido</sub>	moles <sub>benzamida</sub>
0	0,0234	0,0234
0,02	0,0235	0,0246
0,03	0,0235	0,0238
0,07	0,0233	0,0254
0,10	0,0239	0,0232
0,13	0,0236	0,0239
0,17	0,0234	0,0258
0,20	0,0231	0,0236
0,25	0,0235	0,0232
0,50	0,0233	0,0219
1	0,0232	0,0239
2	0,0242	0,0238
3	0,0231	0,0251

**Tabla 5-26** Estudio cinético: Orden de reacción del ciclohexeno

Condiciones de operación				
moles ciclohexeno = 0,0234 moles benzonitrilo = 0,4 moles H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 0,4 Volumen metanol = 178,5 mL $\omega$ = 300 r.p.m. T <sub>reacción</sub> = 60°C				
Masa de catalizador = 150 mg T <sub>calcínación</sub> = 550°C Relación Mg/Al-f = 3,3				
Parámetros de reacción				
E - 41 Orden de reacción del ciclohexeno				
Tiempo (h)	C <sub>ciclohexeno</sub> mol·l <sup>-1</sup>	C <sub>benzonitrilo</sub> mol·l <sup>-1</sup>	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> mol·l <sup>-1</sup>	-dC <sub>ciclohexeno</sub> /dt mol·l <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup>
0	0,1291	2,3017	2,2429	0,2859
0,017	0,1283	2,2113		
0,167	0,1006	2,1735		
0,25	0,0889	2,1535	2,207	0,083
0,5	0,0761	2,2333	2,1492	0,0409
1	0,0633	2,1219	2,1587	0,0263
2	0,0389	2,1052	2,115	0,0177
3	0,0249	2,1093	2,0897	0,012
4	0,0142	2,0209	2,0426	0,0082
5	0,0091	2,0812	2,0353	0,0055
6	0,0047	2,0083	1,9904	0,0038
7	0	2,116	1,9697	0,0026

**Tabla 5-27** Estudio cinético: Orden de reacción del benzonitrilo

Condiciones de operación				
moles ciclohexeno = 0,4 moles benzonitrilo = 0,0234 moles H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 0,41 Volumen metanol = 254,9 mL $\omega$ = 300 r.p.m. T <sub>reacción</sub> = 60°C				
Masa de catalizador = 150 mg T <sub>calcinación</sub> = 550°C Relación Mg/Al-f = 3,3				
Parámetros de reacción				
E - 42 Orden de reacción del benzonitrilo				
Tiempo (h)	C <sub>ciclohexeno</sub> mol·l <sup>-1</sup>	C <sub>benzonitrilo</sub> mol·l <sup>-1</sup>	C <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> mol·l <sup>-1</sup>	-dC <sub>benzonitrilo</sub> /dt mol·l <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup>
0	1,571	0,093	1,5719	0,0295
0,02	1,380	0,090		
0,03	1,150	0,092		
0,07	1,301	0,090		
0,10	1,799	0,088		0,0275
0,17	1,144	0,087		
0,2	2,022	0,087		
0,25	1,334	0,089	1,535	0,0238
0,5	1,309	0,079	1,523	0,0185
1	1,737	0,073	1,417	0,0121
2	1,203	0,063	1,401	0,0082
3	1,594	0,056	1,398	0,0060
4	1,309	0,050	1,427	0,0046
5	1,249	0,046	1,313	0,0036
6	1,643	0,043	1,373	0,0027
7	1,415	0,041	1,409	

**Tabla 5-28** Estudio cinético: Orden de reacción del peróxido de hidrógeno

Condiciones de operación				
moles ciclohexeno = 0,4 moles benzonitrilo = 0,4 moles $\text{H}_2\text{O}_2$ = 0,0234 Volumen metanol = 183,6 mL $\omega$ = 300 r.p.m. $T_{\text{reacción}}$ = 60°C				
Masa de catalizador = 150 mg $T_{\text{calcinación}}$ = 550°C Relación Mg/Al-f = 3,3				
Parámetros de reacción				
E - 43: Orden de reacción del peróxido de hidrógeno				
Tiempo (h)	$C_{\text{ciclohexeno}}$ mol·l <sup>-1</sup>	$C_{\text{benzonitrilo}}$ mol·l <sup>-1</sup>	$C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ mol·l <sup>-1</sup>	$-\frac{dC_{\text{H}_2\text{O}_2}}{dt}$ mol·l <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup>
0	2,1787	2,1766	0,1274	0,0335
0,5	2,1777	2,2731	0,1154	
1	2,2546	2,2547	0,1021	0,0212
2	2,2399	2,2524	0,0851	0,0134
4	2,1748	2,1878	0,0651	0,0054
7	2,2194	2,0127	0,0598	0,0014

**Tabla 5-29** Estudio cinético: Descomposición catalítica de peróxido de hidrógeno

Condiciones de operación		
moles $\text{H}_2\text{O}_2 = 0,1646$ Volumen metanol = 183,6 mL $\omega = 300$ r.p.m. $T_{\text{reacción}} = 60^\circ\text{C}$		
Masa de catalizador = 150 mg $T_{\text{calcinación}} = 550^\circ\text{C}$ Relación Mg/Al-f = 3,3		
Parámetros de reacción		
E - 44 Descomposición catalítica de peróxido de hidrógeno		
Tiempo (h)	$C_{\text{H}_2\text{O}_2} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$-d C_{\text{H}_2\text{O}_2} / dt \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$
0	1,98792	
0,25	1,99532	
0,5	2,01381	
1	1,95464	
1,5	1,8659	
2	1,8304	
2,5	1,84593	
3	1,77789	
3,5	1,752	
4	1,74535	
4,5	1,71651	
5,5	1,67065	
6	1,62036	
6,5	1,61888	
7	1,58487	
7,5	1,55676	
8	1,53384	
8,5	1,51905	
9	1,49168	

**Tabla 5-30** Estudio cinético: Relación entre reactivos

Condiciones de operación						
Volumen metanol = 60 mL $\omega$ =300 r.p.m. $T_{\text{reacción}}$ = 60°C			Masa de catalizador = 150 mg $T_{\text{calcinación}}$ = 550°C Relación Mg/Al-f = 3,3			
Parámetros de reacción						
E - 45: Relación ciclohexeno:benzonitrilo:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =1:1:1						
tiempo (h)	moles <sub>ciclohexeno</sub>	moles <sub>benzonitrilo</sub>	moles <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>	X <sub>ciclohexeno</sub>	X <sub>benzonitrilo</sub>	X <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>
0	0,0234	0,0235	0,0239	0	0	0
0,03	0,0226	0,0229		3,7	2,7	
0,07	0,0222	0,0235		5,3	0,1	
0,13	0,0227	0,0235		3,2	0,0	
0,17	0,0211	0,0232		9,8	1,2	
0,2	0,0203	0,0238		13,1	-1,1	
0,25	0,0208	0,0227	0,0239	11,2	3,6	0
0,5	0,0185	0,0219	0,0232	20,8	6,9	2,6
1	0,0181	0,0224	0,0213	22,7	4,9	10,9
3	0,0181	0,0213	0,0190	22,8	9,5	20,2
7	0,0154	0,0201	0,0151	34,2	14,4	36,9
9	0,0149	0,0198	0,0138	36,5	15,9	42,0



Tabla 5-30 Estudio cinético: Relación entre reactivos (Continuación)

Condiciones de operación						
Volumen metanol = 60 mL $\omega$ =300 r.p.m. $T_{\text{reacción}} = 60^{\circ}\text{C}$			Masa de catalizador = 150 mg $T_{\text{calcinación}} = 550^{\circ}\text{C}$ Relación Mg/Al-f = 3,3			
Parámetros de reacción						
E - 46: Relación ciclohexeno:benzonitrilo:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =1:2,7:1						
tiempo (h)	moles <sub>ciclohexeno</sub>	moles <sub>benzonitrilo</sub>	moles <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>	X <sub>ciclohexeno</sub>	X <sub>benzonitrilo</sub>	X <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>
0	0,0235	0,0631	0,0238	0	0	
0,03	0,0196	0,0769		16,3	0	
0,067	0,0221	0,0694		6,0	0	
0,13	0,0234	0,0713		0,1	0	
0,17	0,0213	0,0726		9,4	0	
0,2	0,0202	0,0744		14,1	0	
0,25	0,0206	0,0754	0,0222	12,1	0	6,8
0,5	0,0209	0,0740	0,0202	10,9	0	15,2
1	0,0209	0,0738	0,0193	10,8	0	18,7
2,75	0,0173	0,0726	0,0169	26,3	0	29,0
6,25	0,0159	0,0687	0,0123	32,1	0	48,4
9	0,0149	0,0661	0,0111	36,6	0	53,5
Parámetros de reacción						
E - 47: Relación ciclohexeno:benzonitrilo:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 1:2,7:2,7						
tiempo (h)	moles <sub>ciclohexeno</sub>	moles <sub>benzonitrilo</sub>	moles <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>	X <sub>ciclohexeno</sub>	X <sub>benzonitrilo</sub>	X <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>
0	0,0235	0,063	0,0632	0	0	0
0,03	0,0195	0,0646		17,0	-	
0,07	0,0181	0,0667		22,9	-	
0,1	0,0215	0,0651		8,4	-	
0,13	0,0201	0,0632		14,2	-	
0,17	0,0205	0,0615		12,7	2,3	
0,2	0,0211	0,061		9,9	3,2	
0,25	0,0204	0,0598	0,0500	13,1	5,2	21,0
0,5	0,0195	0,0592	0,0484	16,9	6,0	23,4
1	0,0182	0,0592	0,0467	22,2	6,1	26,1
3	0,0134	0,0508	0,0428	43,0	19,3	32,3
6	0,0091	0,0478	0,0358	61,3	24,1	43,3
9	0,0072	0,0441	0,0317	69,2	29,9	49,8

**Tabla 5-30** Estudio cinético: Relación entre reactivos (Continuación)

Condiciones de operación						
Volumen metanol = 60 mL $\omega$ =300 r.p.m. $T_{\text{reacción}}$ = 60°C			Masa de catalizador = 150 mg $T_{\text{calcinación}}$ = 550°C Relación Mg/Al-f = 3,3			
Parámetros de reacción						
E - 48: Relación ciclohexeno:benzonitrilo:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 0,5:2,7:7						
tiempo (h)	moles <sub>ciclohexeno</sub>	moles <sub>benzonitrilo</sub>	moles <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>	X <sub>ciclohexeno</sub>	X <sub>benzonitrilo</sub>	X <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>
0	0,0117	0,0630	0,1648	0	0	0
0,02	0,0098	0,0628		16,7	0,2	
0,03	0,0095	0,0619		18,8	1,7	
0,07	0,0089	0,0616		24,3	2,1	
0,10	0,0088	0,0579		25,2	8,0	
0,13	0,0076	0,0592		34,7	6,0	
0,17	0,0078	0,0592		33,4	5,9	
0,2	0,0072	0,0582		38,7	7,5	
0,25	0,0071	0,0596	0,1566	39,5	5,3	5,0
0,5	0,0056	0,0548	0,1479	52,6	13,0	10,3
1	0,0030	0,0498	0,1439	74,4	20,9	12,7
2	0,0015	0,0450	0,1254	87,2	28,6	23,9
Parámetros de reacción						
E - 49: Relación ciclohexeno:benzonitrilo:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 0,75:2,7:7						
tiempo (h)	moles <sub>ciclohexeno</sub>	moles <sub>benzonitrilo</sub>	moles <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>	X <sub>ciclohexeno</sub>	X <sub>benzonitrilo</sub>	X <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>
0	0,0172	0,0631	0,1649	0	0	0
0,03	0,0075	0,0624		56,6	1,1	
0,07	0,0080	0,0627		53,7	0,7	
0,10	0,0048	0,0610		72,1	3,3	
0,13	0,0126	0,0585		27,2	7,3	
0,17	0,0125	0,0583		27,6	7,7	
0,2	0,0140	0,0582		19,0	7,7	
0,25	0,0120	0,0573	0,1499	30,2	9,2	9,1
0,5	0,0122	0,0545	0,1472	29,4	13,7	10,7
1	0,0066	0,0503	0,1378	61,8	20,3	16,4
2	0,0070	0,0450	0,1223	59,6	28,7	25,8
3	0,0044	0,0400	0,1176	74,5	36,7	28,7

**Tabla 5-30** Estudio cinético: Relación entre reactivos (Continuación)

Condiciones de operación						
Volumen metanol = 60 mL $\omega$ =300 r.p.m. $T_{\text{reacción}}$ = 60°C			Masa de catalizador = 150 mg $T_{\text{calcinación}}$ = 550°C Relación Mg/Al-f = 3,3			
Parámetros de reacción						
E - 50: Relación ciclohexeno:benzonitrilo:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 1:2,7:7						
tiempo (h)	moles <sub>ciclohexeno</sub>	moles <sub>benzonitrilo</sub>	moles <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>	X <sub>ciclohexeno</sub>	X <sub>benzonitrilo</sub>	X <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>
0	0,0235	0,0630	0,1648	0	0	0
0,01	0,0232	0,0597		0,9	5,2	
0,01	0,0126	0,0627		46,3	0,6	
0,02	0,0173	0,0614		26,4	2,6	
0,07	0,0231	0,0584		1,4	7,3	
0,10	0,0222	0,0585		5,5	7,1	
0,13	0,0158	0,0581		32,7	7,8	
0,17	0,0180	0,0605		23,1	3,9	
0,2	0,0165	0,0590		29,7	6,4	
0,25	0,0187	0,0551	0,1575	20,3	12,5	4,4
0,5	0,0163	0,0524	0,1529	30,3	16,9	7,2
1	0,0106	0,0450	0,1406	54,8	28,6	14,7
2	0,0065	0,0408	0,1313	72,4	35,2	20,3
3	0,0036	0,0384	0,1244	84,8	39,0	24,5
Parámetros de reacción						
E - 51: Relación ciclohexeno:benzonitrilo:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 1,5:2,7:7						
tiempo (h)	moles <sub>ciclohexeno</sub>	moles <sub>benzonitrilo</sub>	moles <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>	X <sub>ciclohexeno</sub>	X <sub>benzonitrilo</sub>	X <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>
0	0,0351	0,0631	0,1647	0	0	0
0,03	0,0247	0,0636		29,6	-	
0,07	0,0181	0,0640		48,4	-	
0,10	0,0218	0,0616		37,8	2,3	
0,13	0,0227	0,0597		35,3	5,3	
0,17	0,0257	0,0584		26,9	7,4	
0,23	0,0310	0,0581	0,1640	11,5	7,8	0,4
0,5	0,0220	0,0503	0,1527	37,3	20,3	7,3
1	0,0195	0,0436	0,1507	44,5	30,8	8,5
2	0,0094	0,0365	0,1357	73,2	42,2	17,6
3	0,0087	0,0330	0,1290	75,3	47,6	21,7

**Tabla 5-30** Estudio cinético: Relación entre reactivos (Continuación)

Condiciones de operación						
Volumen metanol = 60 mL $\omega$ =300 r.p.m. $T_{\text{reacción}}$ = 60°C			Masa de catalizador = 150 mg $T_{\text{calcinación}}$ = 550°C Relación Mg/Al-f = 3,3			
Parámetros de reacción						
E - 52: Relación ciclohexeno:benzonitrilo:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 2:2,7:7						
tiempo (h)	moles <sub>ciclohexeno</sub>	Moles <sub>benzonitrilo</sub>	moles <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>	X <sub>ciclohexeno</sub>	X <sub>benzonitrilo</sub>	X <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>
0	0,0468	0,0630	0,1645	0	0	0
0,03	0,0329	0,0620		29,6	1,6	
0,07	0,0334	0,0597		28,6	5,3	
0,10	0,0293	0,0595		37,3	5,6	
0,13	0,0288	0,0588		38,4	6,8	
0,17	0,0245	0,0589		47,7	6,6	
0,2	0,0313	0,0549		33,1	12,8	
0,25	0,0296	0,0532	0,1380	36,8	15,6	16,1
0,5	0,0234	0,0497	0,1303	50,1	21,1	20,8
1	0,0186	0,0402	0,1176	60,2	36,2	28,5
2	0,0118	0,0313	0,1068	74,8	50,3	35,1
3	0,0139	0,0261	0,1002	70,4	58,6	39,1
Parámetros de reacción						
E - 53: Relación ciclohexeno:benzonitrilo:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 2,7:0,5:7						
tiempo (h)	Moles <sub>ciclohexeno</sub>	Moles <sub>benzonitrilo</sub>	moles <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>	X <sub>ciclohexeno</sub>	X <sub>benzonitrilo</sub>	X <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>
0	0,0631	0,0117	0,1645	0	0	0
0,01	0,0534	0,0112		15,4	4,8	
0,01	0,0435	0,0111		31,1	5,1	
0,02	0,0329	0,0115		47,9	2,1	
0,03	0,0477	0,0114		24,4	2,6	
0,07	0,0444	0,0118		29,7	-0,2	
0,10	0,0522	0,0108		17,3	7,9	
0,13	0,0605	0,0109		4,2	7,2	
0,17	0,0420	0,0109		33,4	7,1	
0,2	0,0635	0,0106		-0,7	9,7	
0,250	0,0563	0,0097	0,1600	10,8	17,0	2,8
0,5	0,0617	0,0090	0,1605	2,1	23,2	2,4
1	0,0590	0,0073	0,1525	6,5	38,1	7,3
2	0,0607	0,0055	0,1475	3,9	53,4	10,4
3	0,0523	0,0043	0,1439	17,0	63,0	12,6

Tabla 5-30 Estudio cinético: Relación entre reactivos (Continuación)

Condiciones de operación						
Volumen metanol = 60 mL $\omega$ =300 r.p.m. $T_{\text{reacción}}$ = 60°C			Masa de catalizador = 150 mg $T_{\text{calcinación}}$ = 550°C Relación Mg/Al-f = 3,3			
Parámetros de reacción						
E - 54: Relación ciclohexeno:benzonitrilo:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 2.7: 1:7						
tiempo (h)	Moles <sub>ciclohexeno</sub>	Moles <sub>benzonitrilo</sub>	moles <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>	X <sub>ciclohexeno</sub>	X <sub>benzonitrilo</sub>	X <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>
0	0,0632	0,0233	0,1645	0	0	0
0,03	0,0579	0,0217		8,3	6,8	
0,07	0,0469	0,0217		25,8	7,1	
0,10	0,0540	0,0213		14,4	8,8	
0,13	0,0577	0,0201		8,6	13,9	
0,17	0,0552	0,0202		12,7	13,5	
0,20	0,0581	0,0203		8,1	13,0	
0,25	0,0510	0,0198	0,1616	19,2	15,0	1,8
0,5	0,0570	0,0177	0,1610	9,7	24,3	2,2
1	0,0547	0,0141	0,1552	13,4	39,5	5,7
2	0,0498	0,0113	0,1519	21,2	51,6	7,7
3	0,0507	0,0093	0,1422	19,8	60,3	13,6
Parámetros de reacción						
E - 55: Relación ciclohexeno:benzonitrilo:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 2.7:1,5:7						
tiempo (h)	Moles <sub>ciclohexeno</sub>	Moles <sub>benzonitrilo</sub>	moles <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>	X <sub>ciclohexeno</sub>	X <sub>benzonitrilo</sub>	X <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>
0,0	0,0631	0,0349	0,1648	0	0	0
0,01	0,0392	0,0360		37,9	-	
0,01	0,0597	0,0352		5,5	-	
0,02	0,0455	0,0338		27,9	3,3	
0,03	0,0633	0,0340		-0,3	2,7	
0,07	0,0649	0,0337		-2,8	3,5	
0,10	0,0625	0,0335		1,0	4,2	
0,13	0,0550	0,0339		12,9	3,1	
0,17	0,0556	0,0322		11,9	7,9	
0,20	0,0570	0,0318		9,7	8,9	
0,25	0,0574	0,0309	0,1579	9,0	11,5	4,2
0,5	0,0571	0,0272	0,1536	9,5	22,2	6,8
1	0,0487	0,0239	0,1448	22,9	31,6	12,1
2	0,0365	0,0185	0,1380	42,2	47,0	16,3
3	0,0357	0,0157	0,1331	43,4	55,0	19,2

**Tabla 5-31** Estudio cinético: Cantidad de catalizador

Condiciones de operación						
Volumen metanol = 60 mL $\omega = 300$ r.p.m. $T_{\text{reacción}} = 60^{\circ}\text{C}$						
$T_{\text{calcinación}} = 550^{\circ}\text{C}$ Relación Mg/Al-f = 3,3						
Parámetros de reacción						
E - 56: 200 mg catalizador						
tiempo (h)	Moles <sub>ciclohexeno</sub>	Moles <sub>benzonitrilo</sub>	moles <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>	X <sub>ciclohexeno</sub>	X <sub>benzonitrilo</sub>	X <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>
0	0,0234	0,0630	0,1647	0	0	0
0,02	0,0147	0,0598		37,2	5,0	
0,03	0,0265	0,0579		-	8,0	
0,07	0,0238	0,0598		-	5,0	
0,10	0,0221	0,0558		5,9	11,3	
0,13	0,0202	0,0564		13,9	10,5	
0,17	0,0203	0,0563		13,2	10,6	
0,20	0,0197	0,0552		16,0	12,3	
0,25	0,0181	0,0569	0,1572	22,6	9,6	4,5
0,5	0,0148	0,0528	0,1491	36,8	16,2	9,5
1	0,0078	0,0442	0,1348	66,7	29,9	18,1
2	0,0052	0,0367		77,7	41,7	
3	0,0027	0,0349	0,1135	88,5	44,6	31,1
Parámetros de reacción						
E - 57: 225 mg catalizador						
tiempo (h)	Moles <sub>ciclohexeno</sub>	Moles <sub>benzonitrilo</sub>	moles <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>	X <sub>ciclohexeno</sub>	X <sub>benzonitrilo</sub>	X <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>
0	0,0235	0,0630	0,1646	0	0	0
0,02	0,0237	0,0578		-	8,3	
0,07	0,0123	0,0582		47,7	7,5	
0,08	0,0130	0,0566		44,6	10,2	
0,13	0,0116	0,0557		50,5	11,5	
0,17	0,0207	0,0562		11,8	10,7	
0,2	0,0103	0,0555		56,0	11,9	
0,25	0,0146	0,0535	0,1484	37,8	15,0	9,8
0,5	0,0145	0,0515	0,1443	38,2	18,2	12,3
1	0,0078	0,0441	0,1320	66,9	30,0	19,8
2	0,0039	0,0358	0,1165	83,3	43,1	29,2

**Tabla 5-31** Estudio cinético: Cantidad de catalizador (Continuación)

Condiciones de operación						
Volumen metanol = 60 mL $\omega = 300$ r.p.m. $T_{\text{reacción}} = 60^{\circ}\text{C}$						
$T_{\text{calcinación}} = 550^{\circ}\text{C}$ Relación Mg/Al-f = 3,3						
Parámetros de reacción						
E - 58: 300 mg catalizador						
tiempo (h)	Moles <sub>ciclohexeno</sub>	Moles <sub>benzonitrilo</sub>	moles <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>	X <sub>ciclohexeno</sub>	X <sub>benzonitrilo</sub>	X <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>
0,0	0,0234	0,0630	0,1648	0	0	0
0,02	0,0131	0,0629		44,0	0,1	
0,03	0,0116	0,0603		50,3	4,3	
0,07	0,0144	0,0584		38,2	7,3	
0,10	0,0164	0,0576		29,8	8,5	
0,13	0,0179	0,0599		23,3	4,9	
0,17	0,0169	0,0571		27,9	9,3	
0,20	0,0125	0,0590		46,3	6,2	
0,25	0,0162	0,0551	0,1529	30,4	12,5	7,2
0,5	0,0147	0,0496	0,1440	37,2	21,3	12,6
1	0,0093	0,0433	0,1267	60,2	31,2	23,1
2	0,0034	0,0364	0,1131	85,3	42,1	31,4
Parámetros de reacción						
E - 59: 375 mg catalizador						
tiempo (h)	Moles <sub>ciclohexeno</sub>	Moles <sub>benzonitrilo</sub>	moles <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>	X <sub>ciclohexeno</sub>	X <sub>benzonitrilo</sub>	X <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>
0	0,0234	0,0630	0,1646	0	0	0
0,01	0,0164	0,0560		29,6	11,1	
0,02	0,0193	0,0573		17,4	9,1	
0,03	0,0149	0,0583		36,4	7,4	
0,07	0,0072	0,0560		69,2	11,0	
0,10	0,0129	0,0560		44,7	11,1	
0,13	0,0150	0,0571		35,7	9,3	
0,17	0,0124	0,0547		46,8	13,1	
0,20	0,0115	0,0524		50,6	16,8	
0,25	0,0156	0,0532	0,1534	33,3	15,5	6,8
0,5	0,0123	0,0481	0,1376	47,4	23,7	16,4
1	0,0094	0,0403	0,1221	59,8	36,0	25,8
2	0,0043	0,0333	0,1050	81,5	47,1	36,2
3	0,0029	0,0292	0,0912	87,4	53,6	44,6

**Tabla 5-31** Estudio cinético: Cantidad de catalizador (Continuación)

Condiciones de operación						
Volumen metanol = 60 mL $\omega = 300$ r.p.m. $T_{\text{reacción}} = 60^{\circ}\text{C}$						
$T_{\text{calcinación}} = 550^{\circ}\text{C}$ Relación Mg/Al-f = 3,3						
Parámetros de reacción						
E - 60: 400 mg catalizador						
tiempo (h)	Moles <sub>ciclohexeno</sub>	Moles <sub>benzonitrilo</sub>	moles <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>	X <sub>ciclohexeno</sub>	X <sub>benzonitrilo</sub>	X <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>
0	0,0235	0,0000	0,1645	0	0	0
0,02	0,0239	0,0611		-	3,1	
0,03	0,0237	0,0582		-	7,6	
0,07	0,0227	0,0601		3,4	4,7	
0,10	0,0221	0,0577		6,0	8,4	
0,13	0,0189	0,0583		19,3	7,4	
0,17	0,0218	0,0557		7,3	11,6	
0,20	0,0220	0,0561		6,4	10,9	
0,25	0,0200	0,0560	0,1514	14,6	11,1	8,0
0,5	0,0140	0,0518	0,1387	40,4	17,8	15,7
1	0,0108	0,0419	0,1189	53,9	33,4	27,7
2	0,0044	0,0322	0,0973	81,2	48,8	40,8
3	0,0037	0,0286	0,0885	84,4	54,6	46,2
Parámetros de reacción						
E - 61: 800 mg catalizador						
tiempo (h)	Moles <sub>ciclohexeno</sub>	Moles <sub>benzonitrilo</sub>	moles <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>	X <sub>ciclohexeno</sub>	X <sub>benzonitrilo</sub>	X <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>
0	0,0235	0,0631	0,1646	0	0	0
0,02	0,0214	0,0613		9,1	2,9	
0,03	0,0176	0,0628		25,1	0,5	
0,07	0,0160	0,0669		31,8	-	
0,10	0,0186	0,0620		20,7	1,8	
0,13	0,0169	0,0629		28,0	0,4	
0,17	0,0154	0,0627		34,5	0,6	
0,20	0,0155	0,0586		34,1	7,2	
0,25	0,0155	0,0575	0,1530	34,2	8,8	7,1
0,5	0,0100	0,0496	0,1341	57,5	21,4	18,6
1	0,0071	0,0371	0,1027	70,0	41,2	37,6
2	0,0038	0,0249	0,0583	84,0	60,5	64,6
3	0,0027	0,0202	0,0427	88,6	67,9	74,1



**Tabla 5-32** Optimización del sistema de epoxidación: volumen de metanol

Condiciones de operación						
moles H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 0,164 Volumen metanol = 37 mL ω =300 r.p.m. T <sub>reacción</sub> = 60°C			Masa de catalizador = 150 mg T <sub>calcinación</sub> = 550°C Relación Mg/Al-f = 3,3			
Parámetros de reacción						
E - 62: Mínimo volumen de metanol						
tiempo (h)	moles <sub>ciclohexeno</sub>	moles <sub>benzonitrilo</sub>	moles <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>	X <sub>ciclohexeno</sub>	X <sub>benzonitrilo</sub>	X <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>
0	0,0235	0,0630	0,1647	0	0	0
0,25	0,0129	0,0521	0,1588	45,0	17,3	3,6
0,5	0,0074	0,0477	0,1500	68,4	24,3	8,9
1	0,0044	0,0446	0,1354	81,3	29,3	17,8
1,5	0,0036	0,0414	0,1375	84,7	34,4	16,5
2	0,0024	0,0405	0,1420	89,9	35,8	13,8
2,5	0,0018	0,0402	0,1349	92,3	36,3	18,1
3	0,0010	0,0389	0,1366	95,6	38,3	17,1

**Tabla 5-32:** Optimización del sistema de epoxidación: cantidad de peróxido de hidrógeno

Condiciones de operación						
moles $\text{H}_2\text{O}_2$ = 0,0468 Volumen metanol = 60 mL $\omega$ =300 r.p.m. $T_{\text{reacción}}$ = 60°C			Masa de catalizador = 150 mg $T_{\text{calcinación}}$ = 550°C Relación Mg/Al-f = 3,3			
Parámetros de reacción						
E - 63: Relación molar 1 ciclohexeno: 1 benzonitrilo : 2 peróxido de hidrógeno						
tiempo (h)	moles <sub>ciclohexeno</sub>	moles <sub>benzonitrilo</sub>	moles <sub><math>\text{H}_2\text{O}_2</math></sub>	$X_{\text{ciclohexeno}}$	$X_{\text{benzonitrilo}}$	$X_{\text{H}_2\text{O}_2}$
0	0,0234	0,0234	0,0468	0	0	0
0,25	0,0208	0,0243	0,0463	11,4	-	1,0
0,5	0,0213	0,0230	0,0454	9,1	1,9	2,9
1	0,0195	0,0224	0,0439	16,8	4,4	6,3
1,5	0,0185	0,0219	0,0347	21,2	6,7	25,8
2	0,0173	0,0202	0,0354	26,1	13,8	24,3
2,5	0,0185	0,0200	0,0393	20,9	14,8	15,9
3	0,0168	0,0188	0,0349	28,5	19,7	25,5

**Tabla 5-32:** Optimización del sistema de epoxidación: separación del producto de reacción

Condiciones de operación	
moles $\text{H}_2\text{O}_2$ = 0,0468 moles epóxido de ciclohexeno = moles benzonitrilo = moles benzamida = Volumen metanol = 60 mL	$T_{\text{separación}} = ^\circ\text{C}$

**Tabla 5-33** Reutilización del catalizador

Condiciones de operación iniciales				
moles H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 0,164 Volumen metanol = 60 mL ω =300 r.p.m. T <sub>reacción</sub> = 60°C		Masa de catalizador = 300 mg T <sub>calcinación</sub> = 550°C Relación Mg/Al-f = 3,3		
Parámetros de reacción				
E - 64: 1 <sup>er</sup> ciclo				
tiempo (h)	moles <sub>ciclohexeno</sub>	moles <sub>benzonitrilo</sub>	X <sub>ciclohexeno</sub>	X <sub>benzonitrilo</sub>
0	0,0234	0,0631	0,0	0,0
0,25	0,0187	0,0556	20,0	11,9
0,5	0,0137	0,0528	41,6	16,3
1	0,0074	0,0402	68,3	36,3
2	0,0023	0,0004	90,0	99,4
3	0,0023	0,0328	90,2	48,1
E - 65: 2º ciclo				
tiempo (h)	moles <sub>ciclohexeno</sub>	moles <sub>benzonitrilo</sub>	X <sub>ciclohexeno</sub>	X <sub>benzonitrilo</sub>
0	0,0234	0,0630	0	0
0,25	0,0220	0,0626	6,1	0,7
0,5	0,0202	0,0562	13,6	10,8
1	0,0174	0,0546	25,4	13,4
2	0,0135	0,0545	42,2	13,5
3	0,0116	0,0495	50,5	21,4
E - 66: 3 <sup>er</sup> ciclo				
tiempo (h)	moles <sub>ciclohexeno</sub>	moles <sub>benzonitrilo</sub>	X <sub>ciclohexeno</sub>	X <sub>benzonitrilo</sub>
0	0,0184	0,0492	0	0
0,25	0,0157	0,0432	14,7	12,2
0,5	0,0172	0,046	6,6	6,6
1	0,0149	0,0501	18,9	-
2	0,0128	0,0368	30,2	25,2
3	0,0099	0,035	46,3	29,0

**Tabla 5-34** Reutilización del catalizador con tratamiento térmico entre ciclos

Condiciones de operación iniciales				
moles H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 0,444 Volumen metanol = 162 mL ω =300 r.p.m. T <sub>reacción</sub> = 60°C		Masa de catalizador = 810 mg T <sub>calcinación</sub> = 550°C Relación Mg/Al-f = 3,3		
Parámetros de reacción				
E - 67: 1 <sup>er</sup> ciclo				
tiempo (h)	moles <sub>ciclohexeno</sub>	moles <sub>benzonitrilo</sub>	X <sub>ciclohexeno</sub>	X <sub>benzonitrilo</sub>
0	0,0632	0,1702	0	0
0,08	0,0591	0,1482	6,6	12,9
0,17	0,0562	0,1356	11,1	20,3
0,25	0,0537	0,1304	15,1	23,4
0,5	0,0430	0,1470	31,9	13,6
1	0,0291	0,1233	53,9	27,5
2	0,0123	0,0972	80,5	42,9
3	0,0072	0,0824	88,6	51,6
E - 68: 2 <sup>o</sup> ciclo				
tiempo (h)	moles <sub>ciclohexeno</sub>	moles <sub>benzonitrilo</sub>	X <sub>ciclohexeno</sub>	X <sub>benzonitrilo</sub>
0	0,0441	0,1186	0	0
0,08	0,0374	0,0825	15,3	30,4
0,17	0,0352	0,0723	20,1	39,0
0,25	0,0335	0,0741	24,0	37,5
0,5	0,0229	0,0661	48,0	44,2
1	0,0167	0,0610	62,2	48,5
2	0,0116	0,0520	73,6	56,2
3	0,0076	0,0568	82,8	52,1
E - 69: 3 <sup>er</sup> ciclo				
tiempo (h)	moles <sub>ciclohexeno</sub>	moles <sub>benzonitrilo</sub>	X <sub>ciclohexeno</sub>	X <sub>benzonitrilo</sub>
0	0,0329	0,0882	0	0
0,08	0,0327	0,1021	0,7	-
0,17	0,0261	0,0885	20,6	-
0,25	0,0241	0,0748	26,8	15,3
0,5	0,0266	0,0910	19,1	-
1	0,0202	0,0806	38,6	8,7
2	0,0117	0,0674	64,5	23,6
3	0,0099	0,0724	69,8	18,0

Tabla 5-35 Disolventes: etanol + agua

Condiciones de operación						
Volumen etanol =55,7 mL Volumen H <sub>2</sub> O = 4,3 mL ω =300 r.p.m. T <sub>reacción</sub> = 60°C			Masa de catalizador = 150 mg T <sub>calcinación</sub> = 550°C Relación Mg/Al-f = 3,3			
Parámetros de reacción						
E - 70: EtOH-H <sub>2</sub> O (80/20mol)						
tiempo (h)	moles <sub>ciclohexeno</sub>	moles <sub>benzonitrilo</sub>	moles <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>	X <sub>ciclohexeno</sub>	X <sub>benzonitrilo</sub>	X <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>
0	0,0233	0,0630	0,1649	0	0	0
0,5	0,0153	0,0565	0,155	34,6	10,3	6,0
1	0,0158	0,0541	0,1511	32,4	14,1	8,4
1,5	0,0161	0,0506	0,1485	31,0	19,6	9,9
2	0,0148	0,051	0,1353	36,8	19,0	18,0
2,5	0,0021	0,0506	0,1415	91,1	19,6	14,2
3	0,0107	0,0481	0,149	54,1	23,5	9,7

Tabla 5-35 Disolventes: etanol + agua (Continuación)

Condiciones de operación						
Volumen etanol 49,8 mL Volumen H <sub>2</sub> O =10,2 mL ω =300 r.p.m. T <sub>reacción</sub> = 60°C			Masa de catalizador = 150 mg T <sub>calcinación</sub> = 550°C Relación Mg/Al-f = 3,3			
Parámetros de reacción						
E - 71: EtOH-H <sub>2</sub> O (60/40mol)						
tiempo (h)	moles <sub>ciclohexeno</sub>	moles <sub>benzonitrilo</sub>	moles <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>	X <sub>ciclohexeno</sub>	X <sub>benzonitrilo</sub>	X <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>
0	0,0234	0,0000	0,1646	0	0	0
0,5	0,0165	0,0046	0,1494	29,5	15,8	9,2
1	0,0140	0,0081	0,1519	40,3	15,7	7,7
1,5	0,0132	0,0102	0,1527	43,5	22,1	7,2
2	0,0095	0,0120	0,1437	59,7	24,0	12,7
2,5	0,0112	0,0138	0,1388	52,4	21,7	15,7
3	0,0097	0,0150	0,1423	58,5	25,5	13,5

Tabla 5-35 Disolventes: etanol + agua (Continuación)

Condiciones de operación						
Volumen etanol = 41mL Volumen H <sub>2</sub> O = 19 mL ω =300 r.p.m. T <sub>reacción</sub> = 60°C			Masa de catalizador = 150 mg T <sub>calcinación</sub> = 550°C Relación Mg/Al-f = 3,3			
Parámetros de reacción						
E - 72: EtOH-H <sub>2</sub> O (40/60mol)						
tiempo (h)	moles <sub>ciclohexeno</sub>	moles <sub>benzonitrilo</sub>	moles <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>	X <sub>ciclohexeno</sub>	X <sub>benzonitrilo</sub>	X <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>
0	0,0234	0,0631	0,1647	0,0	0,0	0,0
0,5	0,0131	0,0509	0,1498	43,9	19,3	9,0
1	0,0095	0,0476	0,1479	59,6	24,5	10,2
1,5	0,0093	0,0448	0,1564	60,3	28,9	5,0
2	0,0085	0,0431	0,1455	63,7	31,7	11,6
2,5	0,0067	0,0424	0,1458	71,3	32,8	11,4
3	0,0049	0,0386	0,1421	78,9	38,8	13,7

Tabla 5-36 Epoxidación de ciclohexeno con óxidos de magnesio y aluminio

Condiciones de operación				
Moles H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 0,164 Volumen metanol = 60 mL ω =300 r.p.m. T <sub>reacción</sub> = 60°C		Masa de catalizador = 300 mg T <sub>calcinación</sub> = 450°C		
Parámetros de reacción				
E - 73: MgO				
tiempo (h)	moles <sub>ciclohexeno</sub>	moles <sub>benzonitrilo</sub>	X <sub>ciclohexeno</sub>	X <sub>benzonitrilo</sub>
0	0,0234	0,0630	0	0
0,1	0,0230	0,0714	1,8	-
0,2	0,0206	0,0586	12,0	7,0
0,25	0,0193	0,0626	17,6	0,7
0,5	0,0124	0,0456	46,9	27,6
1	0,0091	0,0487	61,1	22,7
3	0,0043	0,0441	81,7	30,1
7	0,0010	0,0401	95,5	36,3
9	0,0000	0,0390	100,0	38,1
Parámetros de reacción				
E - 74: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
tiempo (h)	moles <sub>ciclohexeno</sub>	moles <sub>benzonitrilo</sub>	X <sub>ciclohexeno</sub>	X <sub>benzonitrilo</sub>
0	0,0234	0,0630	0	0
0,08	0,0222	0,0704	5,3	-
0,17	0,0239	0,0711	-	-
0,25	0,0195	0,0607	16,7	3,7
0,5	0,0214	0,0636	8,5	-
1	0,0191	0,0648	18,5	-
3	0,0152	0,0537	35,0	14,8
7	0,0139	0,0550	40,4	12,7
9	0,0119	0,0543	49,3	13,9

**Tabla 5-37** Epoxidación de ciclohexeno con una hidrotalcita comercial

Condiciones de operación				
Moles H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 0,164 Volumen metanol = 60 mL ω =300 r.p.m. T <sub>reacción</sub> = 60°C		Masa de catalizador = 300 mg T <sub>calcinación</sub> = 450°C Relación Mg/Al-f = 2		
Parámetros de reacción				
E - 75: Hsa696				
tiempo (h)	moles <sub>ciclohexeno</sub>	moles <sub>benzonitrilo</sub>	X <sub>ciclohexeno</sub>	X <sub>benzonitrilo</sub>
0	0,0234	0,0630	0	0
0,12	0,0244	0,0482	-	23,4
0,17	0,0213	0,0489	9,1	22,3
0,25	0,0181	0,0532	22,6	15,5
0,5	0,0158	0,0502	32,4	20,3
1	0,0129	0,0396	44,8	37,1
3	0,0056	0,0308	76,2	51,2
7	0,0015	0,0242	93,7	61,6
9	0,0012	0,0227	95,1	63,9

**Tabla 5-38** Epoxidación de ciclohexeno con mezclas de óxidos

Condiciones de operación						
Volumen metanol = 60 mL ω =300 r.p.m. Treacción = 60°C			Masa de catalizador = 300 mg T <sub>calcinación</sub> = 450°C Relación Mg/Al=3			
Parámetros de reacción						
E - 76: Relación MgO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =6						
tiempo (h)	moles <sub>ciclohexeno</sub>	moles <sub>benzonitrilo</sub>	moles <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>	X <sub>ciclohexeno</sub>	X <sub>benzonitrilo</sub>	X <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>
0	0,0234	0,0630	0,1646	0	0	0
0,08	0,0214	0,0620		8,8278	1,5553	
0,17	0,0213	0,0574		9,1457	8,9181	
0,25	0,0212	0,0597	0,1580	9,6255	5,3007	4,0313
0,50	0,0174	0,0539	0,1507	25,77	14,406	8,454
1	0,0099	0,0483	0,1393	57,78	23,361	15,382
2	0,0042	0,0397	0,1327	82,211	36,934	19,374
3	0,0014	0,0354	0,1249	93,873	43,77	24,11



**Tabla 5-38** Epoxidación de ciclohexeno con mezclas de óxidos (Continuación)

Condiciones de operación						
Volumen metanol = 60 mL $\omega$ =300 r.p.m. Treacción = 60°C			Masa de catalizador = 300 mg $T_{\text{calcinación}} = 450^{\circ}\text{C}$ Relación Mg/Al=5			
Parámetros de reacción						
E - 77: Relación MgO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =10						
tiempo (h)	moles <sub>ciclohexeno</sub>	moles <sub>benzonitrilo</sub>	moles <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>	X <sub>ciclohexeno</sub>	X <sub>benzonitrilo</sub>	X <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>
0	0,0235	0,0630	0,1646	0	0	0
0,08	0,0201	0,0594		14,2	5,7	
0,17	0,0199	0,0589		15,4	6,5	
0,25	0,0186	0,0553	0,1552	20,8	12,3	5,7
0,50	0,0140	0,0551	0,1492	40,4	12,6	9,4
1	0,0097	0,0483	0,1447	58,9	23,4	12,1
2	0,0040	0,0406	0,1307	83,1	35,5	20,6
3	0,0015	0,0362	0,1231	93,6	42,6	25,2

**Tabla 5-38** Epoxidación de ciclohexeno con mezclas de óxidos (Continuación)

Condiciones de operación						
Volumen metanol = 60 mL $\omega$ =300 r.p.m. Treacción = 60°C			Masa de catalizador = 300 mg $T_{\text{calcinación}} = 450^{\circ}\text{C}$ Relación Mg/Al=3			
Parámetros de reacción						
E - 78: Relación $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3=6$						
tiempo (h)	$\text{moles}_{\text{ciclohexeno}}$	$\text{moles}_{\text{benzonitrilo}}$	$\text{moles}_{\text{H}_2\text{O}_2}$	$X_{\text{ciclohexeno}}$	$X_{\text{benzonitrilo}}$	$X_{\text{H}_2\text{O}_2}$
0	0,0234	0,0630	0,1646	0	0	0
0,08	0,0206	0,0602		12,1	4,5	
0,17	0,0198	0,0587		15,3	6,9	
0,25	0,0166	0,0639		29,2	-	
0,50	0,0164	0,0554	0,1610	30,1	12,1	2,2
1	0,0111	0,0542	0,1500	52,8	14,0	8,9
2	0,0039	0,0411	0,1380	83,5	34,8	16,1
3	0,0013	0,0344	0,1292	94,5	45,5	21,5

**Tabla 5-38** Epoxidación de ciclohexeno con mezclas de óxidos (Continuación)

Condiciones de operación						
Volumen metanol = 60 mL $\omega$ =300 r.p.m. Treacción = 60°C			Masa de catalizador = 300 mg $T_{\text{calcinación}} = 450^{\circ}\text{C}$ Relación Mg/Al=5			
Parámetros de reacción						
E - 79: Relación $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3=10$						
tiempo (h)	moles <sub>ciclohexeno</sub>	moles <sub>benzonitrilo</sub>	moles <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>	X <sub>ciclohexeno</sub>	X <sub>benzonitrilo</sub>	X <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>
0	0,0234	0,0630	0,1646	0	0	0
0,08	0,0230	0,0625		1,9	0,9	
0,17	0,0216	0,0575		8,0	8,7	
0,25	0,0160	0,0578	0,1554	31,8	8,3	5,6
0,50	0,0148	0,0531	0,1565	36,8	15,7	5,0
1	0,0111	0,0495	0,1417	52,9	21,4	13,9
2	0,0038	0,0401	0,1325	83,9	36,4	19,5
3	0,0015	0,0350	0,1199	93,8	44,4	27,2

**Tabla 5-39** Epoxidación de ciclohexeno con un catalizador homogéneo

Condiciones de operación						
Moles NaOH = Volumen metanol = 60 mL			$\omega$ = 300 r.p.m.. $T_{\text{reacción}} = 60^{\circ}\text{C}$			
Parámetros de reacción						
E - 80: NaOH						
tiempo (h)	moles <sub>ciclohexeno</sub>	moles <sub>benzonitrilo</sub>	moles <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>	X <sub>ciclohexeno</sub>	X <sub>benzonitrilo</sub>	X <sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>
0						
0,5						
1						
1,5						
2						
2,5						
3						

Tabla 5-40 Condensación de Knoevenagel

Condiciones de operación		
moles benzaldehído = 0,274 moles cianoacetato de etilo = 0,274 $\omega$ = 300 r.p.m. $T_{\text{reacción}} = 140^{\circ}\text{C}$		
Masa de catalizador = 300 mg $T_{\text{calcinación}} = 450^{\circ}\text{C}$		
Parámetros de reacción		
C - 1: Blanco		
tiempo (h)	$C_{\text{trans-}\alpha\text{-cianocinnamato de etilo}(\%p/p)}$	$\eta_{\text{trans-}\alpha\text{-cianocinnamato de etilo}(\%)^{\circ}}$
0	0	0
1	0,0417	14
2	0,0360	15
3	0,0300	13
4	0,0432	18
5	0,0459	19
6	0,0494	21
7	0,0514	22
Parámetros de reacción		
C - 2: Relación Mg/Al-f = 1,2 (S - 7)		
tiempo (h)	$C_{\text{trans-}\alpha\text{-cianocinnamato de etilo}(\%p/p)}$	$\eta_{\text{trans-}\alpha\text{-cianocinnamato de etilo}(\%)^{\circ}}$
0	0	0
1	0,2020	88
2	0,2289	98
3	0,2147	94
4	0,2164	94
5	0,2156	92
6	0,2256	96
7	0,2205	96
8	0,2167	95
9	0,2192	95

**Tabla 5-40** Condensación de Knoevenagel (Continuación)

Condiciones de operación		
moles benzaldehído = 0,274 moles cianoacetato de etilo = 0,274 $\omega = 300$ r.p.m. $T_{\text{reacción}} = 140^{\circ}\text{C}$		
Masa de catalizador = 300 mg $T_{\text{calcinación}} = 450^{\circ}\text{C}$		
Parámetros de reacción		
C - 3: Relación Mg/Al-f = 2,2 (S - 8)		
tiempo (h)	$C_{\text{trans-}\alpha\text{-cianocinnamato de etilo}(\%p/p)}$	$\eta_{\text{trans-}\alpha\text{-cianocinnamato de etilo}(\% )^{\circ}}$
0	0	0
1	0,2195	90
2	0,2264	97
3	0,2291	96
4	0,2333	98
5	0,2285	99
6	0,2272	99
7	0,2203	100
8	0,2239	100
9	0,2276	100
Parámetros de reacción		
C - 4: Relación Mg/Al = 3,3 (S - 1)		
tiempo (h)	$C_{\text{trans-}\alpha\text{-cianocinnamato de etilo}(\%p/p)}$	$\eta_{\text{trans-}\alpha\text{-cianocinnamato de etilo}(\% )^{\circ}}$
0	0	0
1	0,2241	95
2	0,2373	97
3	0,2355	100
4	0,2364	100
5	0,2332	100
6	0,2300	99
8	0,2291	96
9	0,2323	97

**Tabla 5-40** Condensación de Knoevenagel (Continuación)

Condiciones de operación		
moles benzaldehído = 0,274 moles cianoacetato de etilo = 0,274 $\omega$ = 300 r.p.m. $T_{\text{reacción}} = 140^{\circ}\text{C}$		
Masa de catalizador = 300 mg $T_{\text{calcinación}} = 450^{\circ}\text{C}$ Relación Ni/Al = 5		
Parámetros de reacción		
C - 5: Relación Ni/Al = 3,6 (S - 20)		
tiempo (h)	$C_{\text{trans-}\alpha\text{-cianocinnamato de etilo}(\%p/p)}$	$\eta_{\text{trans-}\alpha\text{-cianocinnamato de etilo}(\%)}^{\circ}$
0	0	0
1	0,1746	74
2	0,2099	91
3	0,2129	91
5	0,2222	93
7	0,2311	99
9	0,2334	100
Parámetros de reacción		
C - 6: Relación Cu/Al-f = 5,2 (S - 10)		
tiempo (h)	$C_{\text{trans-}\alpha\text{-cianocinnamato de etilo}(\%p/p)}$	$\eta_{\text{trans-}\alpha\text{-cianocinnamato de etilo}(\%)}^{\circ}$
0	0	0
1	0,1063	46
2	0,1280	56
3	0,2168	92
4	0,2228	98
5	0,2288	97
11	0,2293	95

**Tabla 5-40** Condensación de Knoevenagel (Continuación)

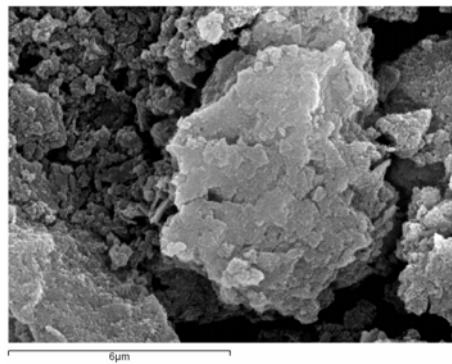
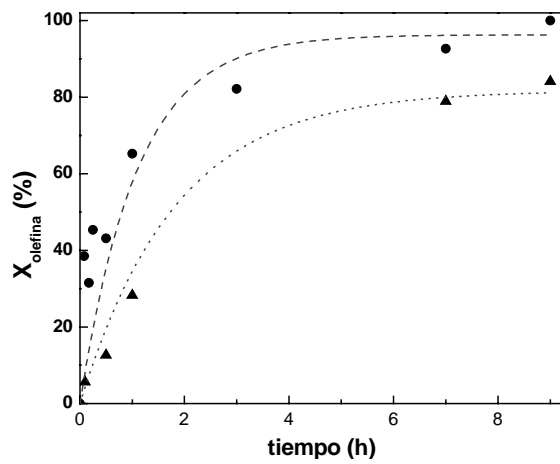
Condiciones de operación		
moles benzaldehído = 0,274 moles cianoacetato de etilo = 0,274 $\omega$ = 300 r.p.m. $T_{\text{reacción}} = 140^{\circ}\text{C}$		
Masa de catalizador = 300 mg $T_{\text{calcinación}} = 450^{\circ}\text{C}$ Relación Ca/Al = 5		
Parámetros de reacción		
C - 7: Relación Ca/Al-f = 2,5 (S - 19)		
tiempo (h)	$C_{\text{trans-}\alpha\text{-cianocinnamato de etilo}}(\%p/p)$	$\eta_{\text{trans-}\alpha\text{-cianocinnamato de etilo}}(\%)$
0	0	0
1	0,2311	97
2	0,2493	100
3	0,2123	96
4	0,2517	100
5	0,2498	100
6	0,2471	100
7	0,2400	100

**Tabla 5-41** Condensación de acetofenona y benzaldehído

Condiciones de operación		
moles benzaldehído = 0,230 $\omega$ = 300 r.p.m. $T_{\text{reacción}} = 150^{\circ}\text{C}$		
Masa de catalizador = 300 mg $T_{\text{calcinación}} = 450^{\circ}\text{C}$ Relación Mg/Al = 5		
Parámetros de reacción		
E - 81: Condensación de acetofenona y benzaldehído		
tiempo (h)	moles <sub>acetofenona</sub>	$X_{\text{acetofenona}}$
0	0,201	0
3	0,159	21

## 6

## Discusión de







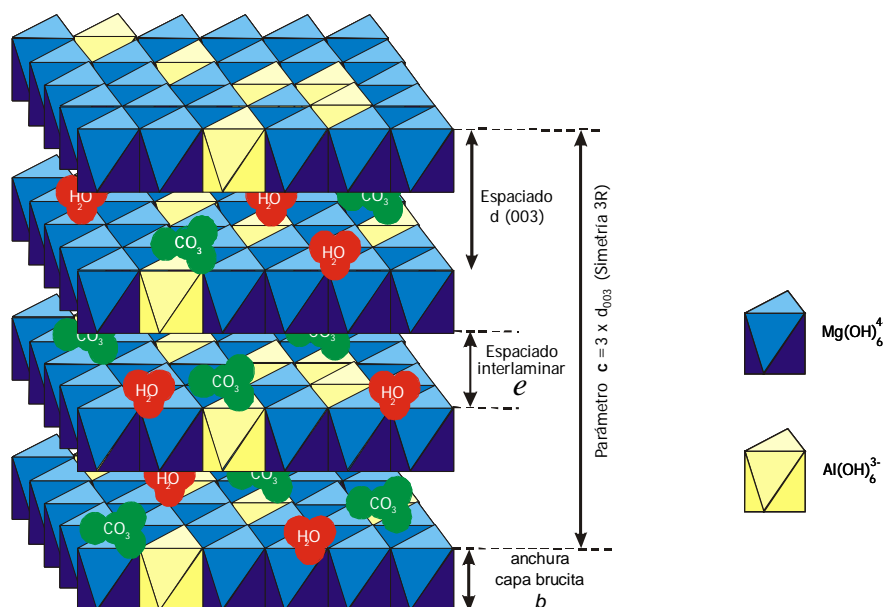
## 6. Discusión de resultados

### 6.1 Síntesis de materiales tipo hidrotalcita

#### 6.1.1 Estructura y propiedades de los materiales tipo hidrotalcita

Las arcillas son materiales formados por apilamientos de láminas, que se caracterizan además por un tamaño de partícula pequeño. Las hidrotalcitas pertenecen a la familia de arcillas aniónicas, y cuando son sintéticas, se las denomina hidróxidos dobles laminares.

Las hidrotalcitas están formadas por láminas de brucita  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , en las cuales se sustituyen los cationes  $\text{Mg}^{2+}$  por cationes trivalentes como por ejemplo  $\text{Al}^{3+}$ . Este hecho genera un exceso de carga positiva en las láminas que se compensa con la intercalación de aniones denominados compensadores y además moléculas de agua entre las láminas de brucita. Estas láminas están formadas por los cationes octaédricamente coordinados, unidos a grupos hidroxilo, que están conectados mediante puentes de hidrógeno a los aniones compensadores, generalmente carbonatos, como se muestra en la figura 6-1.

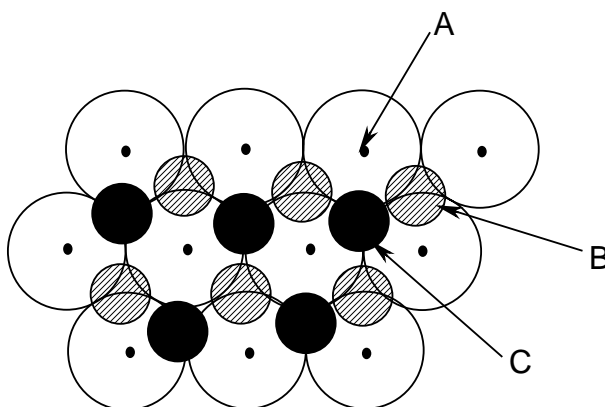


**Figura 6-1** Estructura tridimensional de una hidrotalcita

De forma general estos materiales se representan por la fórmula  $[\text{M}_{1-x}^{2+}\text{M}_x^{3+}(\text{OH})_2]^{b+} \cdot [\text{A}_{b/n}^{n-}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , en la cual M hace referencia a los cationes que forman las láminas, A es el anión compensador. Los cationes divalentes y trivalentes pueden sustituirse por un gran número de especies, entre las más representativas se encuentran:  $\text{M}^{2+} = \text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ;  $\text{M}^{3+} = \text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ;  $\text{A}^{n-} = \text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ . El parámetro  $x$  es la relación entre los cationes que forman la lámina en la arcilla, pudiendo tomar valores en el intervalo 0,17-0,33.

Las láminas octaédricas de la hidrotalcita se pueden apilar siguiendo dos simetrías diferentes: romboédrica o hexagonal. Las hidrotalcitas naturales presentan simetría hexagonal y la hidrotalcita sintética cristaliza con una simetría romboédrica  $3R$ . La simetría hexagonal está formada por una secuencia de apilamiento ABCABC utilizando tres láminas en su celda unidad, mientras que la simetría romboédrica presenta una secuencia de apilamiento ABAB, con dos láminas en la celda unidad. La primera lámina está formada por las esferas con centros A, encima de ella se sitúa una segunda lámina idéntica a la anterior, por encima y

paralela al plano del dibujo, con los centros de las esferas marcados con la letra B. Existen dos posibilidades para la tercera lámina, las esferas pueden estar en posición A o C, si es sobre C la secuencia de apilamiento es ABABAB y la estructura es hexagonal, si la tercera lámina incide sobre C, la secuencia es ABCABC y la estructura es romboédrica, figura 6-2.



**Figura 6-2** Secuencias de apilamiento ABCABC o ABAB en la hidrotalcita

Los parámetros de la celda unidad son  $a$  y  $c$ . El parámetro  $a$  define la distancia entre cationes en una misma lámina y su valor es función de la naturaleza del catión, por lo tanto depende del radio iónico y de la relación  $M^{2+}/M^{3+}$ . El parámetro  $c$  define la distancia del espacio interlaminar y depende de la secuencia de apilamiento de las láminas;  $c$  es función del tamaño del anión y para algunos aniones del grado de hidratación. Los parámetros de la celda unidad se definen en función de los planos (003) y (110).

$$c' = 3 \cdot d_{003} \quad (6-1)$$

$$a = 2d_{110} \quad (6-2)$$

El primero de estos planos, (003); define la distancia del espaciado interlaminar y plano (110) determina la distancia entre cationes dentro de una lámina. La ecuación que describe este sistema cristalino es:

$$d = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3} \frac{(h^2 + hk + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (6-3)$$

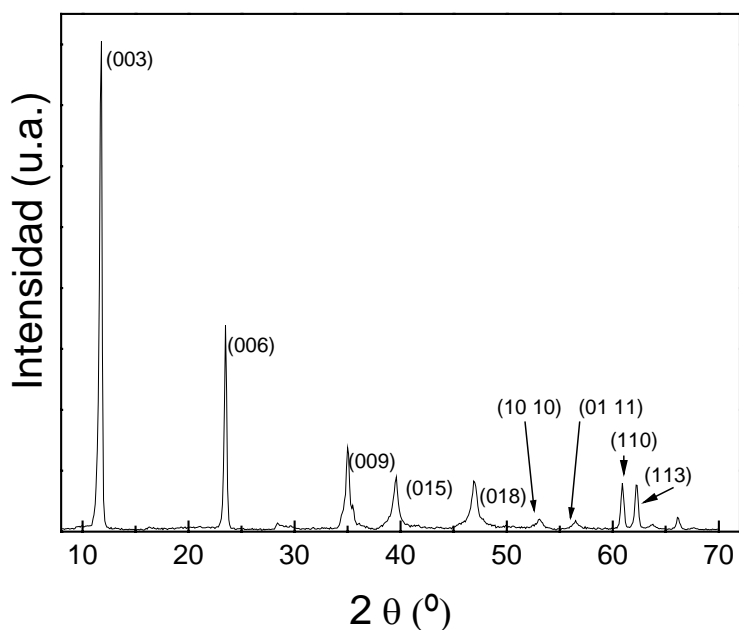
donde  $h, k$  y  $l$  son los índices de Miller.

Los difractogramas de los materiales tipo hidrotalcita presentan unas características comunes como son la presencia de picos intensos y agudos para valores bajos de  $2\theta$ , mientras que los picos que aparecen a ángulos mayores son menos intensos y generalmente asimétricos (Cavani 1991). En la figura 6-3 se muestra el difractograma típico de una hidrotalcita donde se indican los planos que corresponden a cada pico del difractograma.

Las reflexiones basales (00 $l$ ) corresponden a órdenes sucesivos del espaciado basal. El espaciado para el plano (003) tiene un valor de 7,8 Å y  $c$  resulta igual a 23,4 Å. La reflexión (110) corresponde a un espaciado de  $d=1,5$  Å, y está referida respecto a los ejes hexagonales, de manera que el parámetro de celda  $a$  es igual a 3 Å.

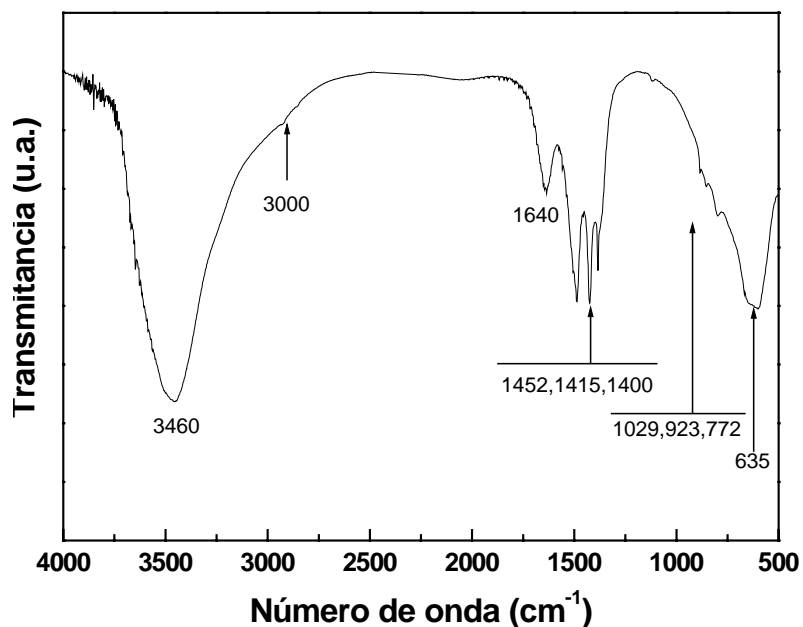
A partir de los valores de los espaciados de los planos (003) y (110) se calculan los parámetros cristalográficos de la hidrotalcita. Considerando un valor de ancho de capa de brucita de  $b=4,77$  Å (Patrón ASTM 7-239, McKenzie, 1993) y el espaciado del plano (001) se calcula la distancia interlaminar entre capas  $e$  (apartado 9.2.1):

$$e = d_{003} \cdot b = 7,8 - 4,77 = 3 \text{ \AA} \quad (6-4)$$



**Figura 6-3** Espectro de difracción de rayos de una hidrotalcita patrón

La identificación de los grupos característicos de la hidrotalcita se realiza mediante el análisis de infrarrojo que permite distinguir los grupos que componen el sólido. En la figura 6-4 se muestra el espectro infrarrojo de una hidrotalcita.



**Figura 6-4** Espectro infrarrojo del material sintetizado con nitratos de relación Mg/Al-f=3,3

Las bandas del espectro de infrarrojo relacionadas con el agua interlamilar en la hidrotalcita corresponden a una vibración a  $3460 \text{ cm}^{-1}$ . La vibración para el grupo  $\text{OH}^-$  libre aparece como

un pico agudo en el intervalo de  $3650\text{--}3590\text{ cm}^{-1}$ , mientras que la vibración del mismo grupo cuando éste se encuentra asociado con grupos de agua por puentes de hidrógeno se convierte en una banda ancha en el intervalo  $3550\text{--}3450\text{ cm}^{-1}$ , debida a las vibraciones  $\text{OH}\cdots\text{OH}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{OH}_2$ .

El hombro a  $3000\text{ cm}^{-1}$  está relacionado con la formación de puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua y los carbonatos del espacio interlaminar. La banda que aparece a  $1640\text{ cm}^{-1}$  es característica de la deformación del ángulo (HOH) de la molécula de agua  $\delta_{\text{HOH}}$ , relativa a puentes de hidrógeno en el agua.

La zona de número de onda comprendida entre:  $500$  y  $1000\text{ cm}^{-1}$  es característica de los octaedros que forman la lámina, presentando picos a  $772$ ,  $923$ ,  $1029\text{ cm}^{-1}$  para el enlace  $\text{Al-OH}$  y  $635\text{ cm}^{-1}$  para el enlace  $\text{Mg-OH}$ .

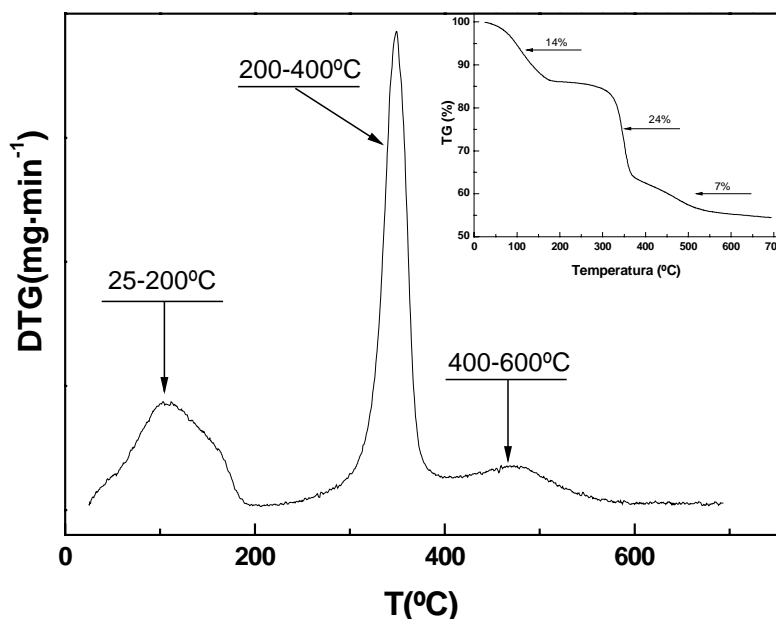
El anión carbonato que aparece en la estructura de la hidrotalcita presenta unas bandas de vibración cercanas a las del anión libre  $\nu_4=680\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2=880\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_3=1415\text{ cm}^{-1}$ . La presencia de un hombro sobre  $1400\text{ cm}^{-1}$  se relaciona con una disminución de la simetría del carbonato y se debe al desplazamiento de este valor respecto al del anión libre ( $1450\text{ cm}^{-1}$ ) por las restricciones del ión carbonato en el espacio interlaminar. Finalmente el anión nitrato presenta una banda a  $1383\text{ cm}^{-1}$ . Los números de onda de las bandas características de las hidrotalcitas se resumen en la tabla 6-1.

**Tabla 6-1** Bandas de infrarrojo característicos de una hidrotalcita

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Compuestos
3460	Agua interlaminar (OH-HOH)
3000	Puentes de hidrógeno entre agua y carbonatos
1415, 1400, 880, 680	Carbonatos ( $\text{CO}_3^{3-}$ )
1383	Nitratos ( $\text{NO}_3^-$ )
635	Hidróxido de magnesio (Mg-OH)
1029, 923 y 772	Hidróxido de aluminio (Al-OH)

A partir de la descomposición de los materiales tipo hidrotalcita se obtienen sólidos con interesantes propiedades como catalizadores y adsorbentes entre otros, de ahí la gran importancia de su estudio. Numerosos autores han estudiado esta técnica: Klopprogge, 1999; Pérez-Ramírez, 2000; 1999; Jitianu, 2000; Arco, 1993 y Prinetto, 2000. El análisis termogravimétrico de los sólidos se realiza en atmósfera de helio o de aire, desde temperatura ambiente hasta los  $700^\circ\text{C}$  con una rampa de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

En la figura 6-5 se han marcado los intervalos de temperatura que marcan las transiciones en el material:

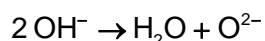


**Figura 6-5** Análisis termogravimétrico de un material tipo hidrotalcita Mg-Al=5 ( $M_2/M_3-f=3,3$ )

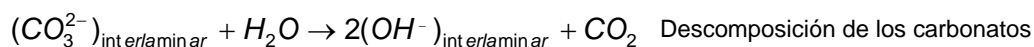
Las transiciones de descomposición dependen de la naturaleza y composición del sólido, para un material tipo hidrotalcita de relación Mg/Al=5 se pueden distinguir las siguientes etapas:

1. Un incremento de temperatura desde temperatura ambiente hasta 120°C debido a la eliminación del agua unida débilmente al sólido. Esta pérdida supone un porcentaje del 5% de la masa total inicial de la muestra.
2. El agua interlaminar se elimina en el intervalo de temperatura entre 150 y 200°C, con una pérdida de un 12% de la masa total. A partir de esta temperatura se forma un compuesto intermedio que mantiene la estructura laminar aunque presenta una reducción del espacio basal.
3. En el intervalo de temperatura entre 200 y 400°C, se produce la descomposición de los aniones carbonato  $\text{CO}_3^{2-}$ , y la condensación de los grupos hidroxilo en las capas octaédricas. Los carbonatos se eliminan como dióxido de carbono. La eliminación de los carbonatos y los hidroxilos supone una pérdida de masa del 23%. Conforme se eliminan los aniones compensadores se produce una disminución del espacio basal, hasta 400°C. Este proceso es reversible siempre que no se hayan formado fases cristalinas, es decir que no se sobrepase la temperatura por encima de los 550-600°C (Das, 2004; Rao, 1998).
4. A partir de 400°C se produce el colapso total de la estructura laminar. Se forma un entramado tridimensional intermedio entre una sal y una espinela.
5. Por encima de los 550°C el material sufre transformaciones estructurales sin pérdida de masa.

Así pues, durante el proceso de calcinación se producen las siguientes reacciones ( $T^a=200-400^\circ\text{C}$ ):



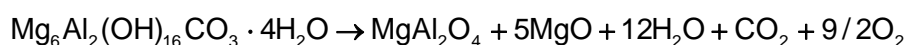
Reacción de deshidroxilación



Descomposición de los carbonatos

Los grupos hidroxilos laminares se descomponen para formar agua y oxianiones  $\text{O}^{2-}$ . El carbonato interlaminar es oxidado térmicamente por una molécula de agua para generar dióxido de carbono volátil y un anión hidróxilo interlaminar (Reichle, 1995; Arco, 1993, Stanimirova, 1998; Kanezaki, 1997; Belloto, 1996; Di Cosimo, 1998; Klopogge, 1999, Rey, Tichi, 1998).

La reacción de descomposición global de la hidrotalcita se describe del siguiente modo, tomando como ejemplo el patrón ASTM 14-191,  $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ :



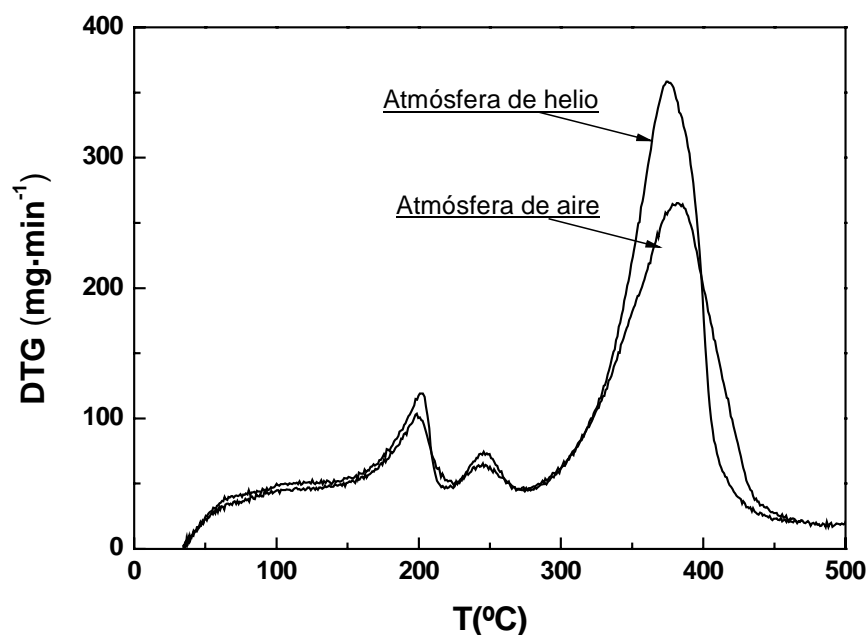
En la tabla 6-2 se resumen los resultados obtenidos para cada una de las regiones del análisis termogravimétrico.

**Tabla 6-2** Parámetros obtenidos en el análisis termogravimétrico

Intervalo de temperatura $^\circ\text{C}$	Compuesto	Pérdida de masa %	Máximos $^\circ\text{C}$
25-200	H <sub>2</sub> O de cristalización	14	106
	H <sub>2</sub> O interlaminar		
200-400	$\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{OH}^-$	24	350
400-550	$\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{OH}^-$	7	474

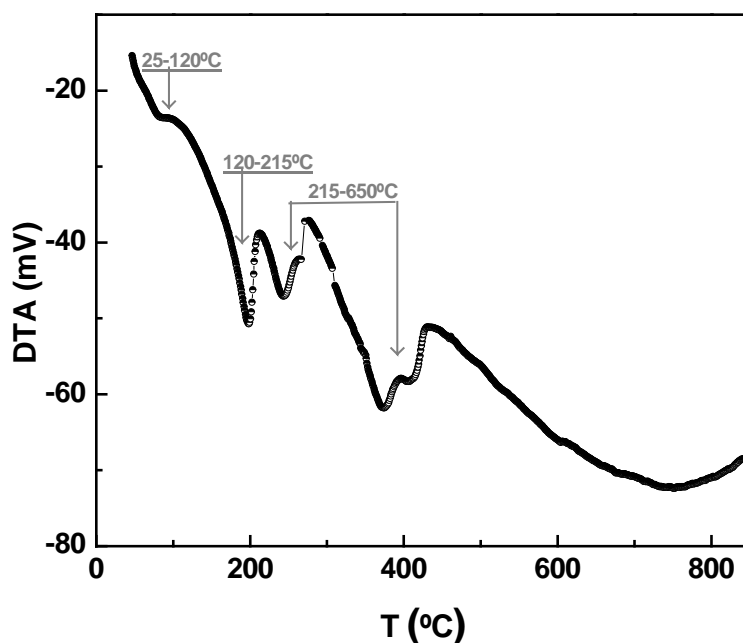
La hidrotalcita de Mg-Al no es un sólido con características oxidables, de manera que si se realiza el análisis termogravimétrico tanto en atmósfera inerte de helio, como en una atmósfera oxidante de aire se obtienen intervalos de temperatura idénticos, como indica la figura 6-6.

El análisis térmico diferencial permite determinar las transformaciones exotérmicas y endotérmicas que sufre el material durante el proceso de calcinación.



**Figura 6-6** Análisis termogravimétrico de materiales tipo hidrotalcita Mg-Al-f=3,3 en dos atmósferas diferentes.

En la figura 6-7 se muestra la curva del análisis térmico diferencial (DTA) obtenida para un material tipo hidrotalcita Mg-Al. Como puede observarse hay dos picos endotérmicos (mínimos) cercanos a 77 y 200 °C debidos a la eliminación de moléculas de agua, el primero de ellos al agua de cristalización y el segundo de ellos al agua interlamilar. Los procesos de evaporación y de descomposición son endotérmicos.

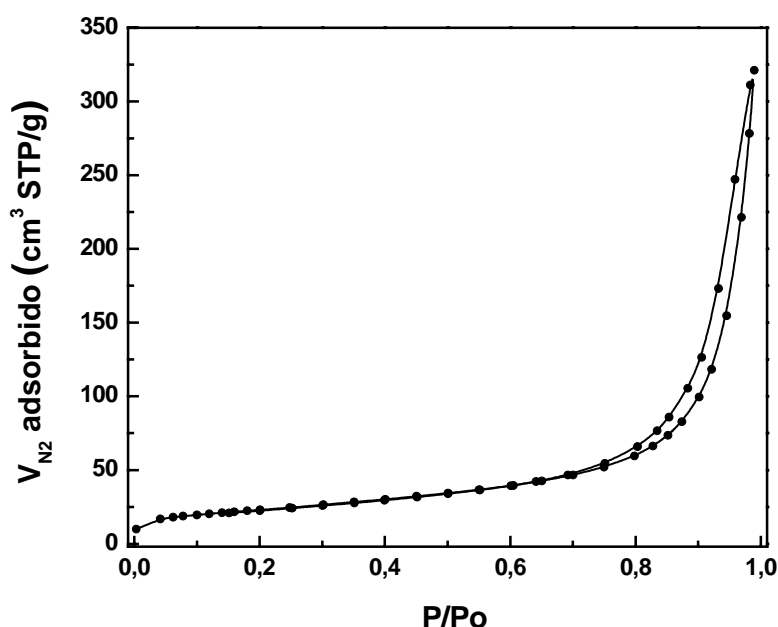


**Figura 6-7** Análisis térmico diferencial de una hidrotalcita Mg-Al-f=3,3

En el intervalo de temperaturas entre 215 y 400 °C aparecen otros picos endotérmicos que presentan asimetría que puede ser atribuida a la existencia de picos solapados, que se corresponden con dos procesos consecutivos de descomposición: la eliminación de los carbonatos y de los hidróxidos de la estructura laminar de la hidrotalcita.

Las isothermas de nitrógeno de todos los materiales derivados de la hidrotalcita corresponden a isothermas tipo IIb con un ciclo de histéresis H3, según la clasificación IUPAC (K.S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L.. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Pure Appl. Chem., 57 (1985) 603), indicando la naturaleza macroporosa o no porosa de los mismos, que se caracteriza por la adsorción monocapa-multicapa sin restricciones. Estas isothermas son típicas de minerales de arcilla, tanto del tipo catiónico como son las montmorillonitas como del tipo aniónico como son las hidrotalcitas.

Como se observa en la figura 6-8, en la parte inicial de la isoterma, hasta alcanzar presiones relativas de 0,4, se detectan bajos volúmenes de nitrógeno adsorbidos. A presiones relativas altas aparece un ciclo de histéresis estrecho. El ciclo de histéresis puede asociarse con el desarrollo de una red porosa y de una condensación capilar retardada sobre la superficie de los cristales laminados. Las isothermas tipo IIb están relacionadas con aglomerados de partículas con forma de plato o lámina, las cuales poseen poros con forma de rendija. En estas partículas se produce la adsorción en multicapa hasta que se alcanza una presión relativa concreta partir de la cual se produce la condensación capilar.



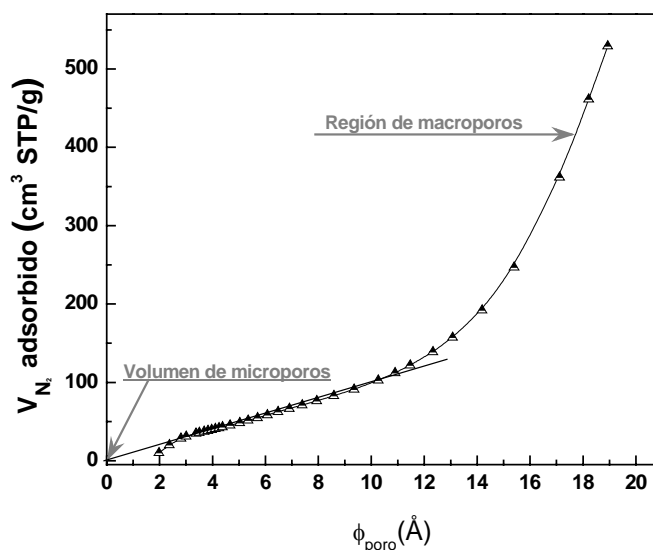
**Figura 6-8** Isotherma característica de una hidrotalcita Mg/Al-f=3,3

La pronunciada adsorción a presiones relativas altas está relacionada con interacciones adsorbente-adsorbato heterogéneas. El elevado valor del parámetro C del modelo B.E.T. , superior a 20, indica que la adsorción está condicionada por los centros superficiales (Rouquerol, 1999).

En los experimentos de adsorción, las moléculas de nitrógeno no son capaces de introducirse en el espacio interlaminar de las hidrotalcitas que contienen aniones tales como cloruros, nitratos o carbonatos. Por el contrario sí se introducen en los materiales con aniones interlaminares de grandes dimensiones, generando microporosidad en los mismos (Rives, Studies in surface science and catálisis, 2002). Entre las partículas de agregados se forman poros con forma de hendidura, en los cuales se produce la fisisorción de  $N_2$  y este fenómeno es responsable del ciclo de histéresis que presentan las isothermas de estos materiales, siendo este ciclo de histéresis del tipo H3 (Prinetto / Microporous and mesoporous 2000).



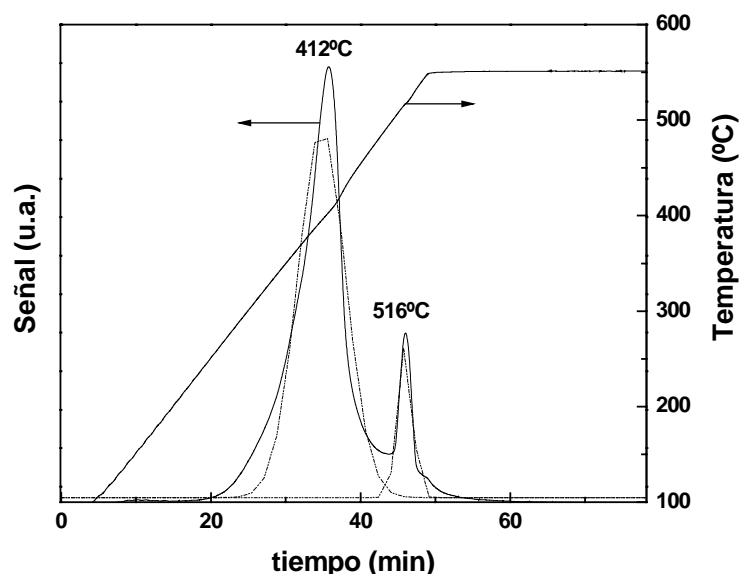
En la figura 6-9 se muestra la curva t característica de un material derivado de la hidrotalcita, obtenida a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno, se ha utilizado para determinar la naturaleza textural del sólido.



**Figura 6-9** Curva t para una hidrotalcita Mg/Al-f=3,3 calcinada a 550°C

Las curvas t de los materiales derivados de la hidrotalcita presentan dos regiones bien diferenciadas. A bajos valores del diámetro de poro la curva nos permite calcular el volumen de microporos del sólido. Si se realiza un ajuste lineal de los valores en esta región se obtiene una ordenada en el origen cercana a cero, que se relaciona con la baja incidencia de la microporosidad en estos materiales, el volumen de microporos resulta igual a  $1,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Para valores de t superiores la curva t aumenta bruscamente, lo que es característico de la presencia de macroporos.

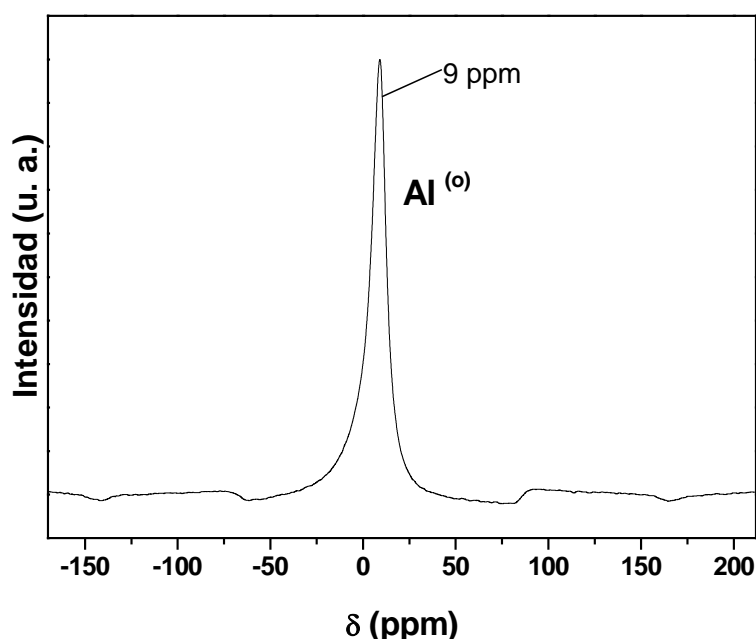
El análisis de desorción térmica programada de  $\text{CO}_2$  permite identificar y cuantificar los distintos tipos de centros básicos en los materiales tipo hidrotalcita. En la figura 6-10 se muestra la curva de desorción para una hidrotalcita secada a 140°C.



**Figura 6-10** Análisis de desorción térmica programada de  $\text{CO}_2$  para un hidrotalcita de relación Mg/Al-f=3,3 secada a una temperatura de 140°C.

Como puede observarse, se identifican dos tipos de centros de basicidad fuerte (412 y 516°C) que se relacionan con los centros básicos de Brønsted Mg-OH y Al-OH que se encuentran en estos materiales.

La técnica de resonancia magnética nuclear de  $^{27}\text{Al}$  permite determinar el estado de coordinación del aluminio presente en los catalizadores, diferenciándose el aluminio tetraédrico del octaédrico. Todo el aluminio que se incorpora a la estructura de la hidrotalcita se introduce en las láminas en posiciones octaédricas iguales a las de los cationes  $\text{Mg}^{2+}$ . En la figura 6-11 se muestra un espectro de resonancia magnética nuclear de alta resolución para  $^{27}\text{Al}$ , se observa que la hidrotalcita presenta un pico a 9 ppm para el aluminio octaédrico  $\text{Al}^{\text{o}}$ . Este valor no coincide con los desplazamientos de los compuestos patrón: nitrato de aluminio o sulfato de aluminio y amonio dodecahidratado, que serían de 0 ppm para el aluminio octaédrico  $\text{Al}^{\text{o}}$ , esto parece ser debido a distorsiones en los octaedros de las láminas debido a la incorporación del aluminio (Belloto, 1996).



**Figura 6-11** Espectro de resonancia magnética nuclear de alta resolución para  $^{27}\text{Al}$  para una hidrotalcita Mg-Al.

### 6.1.2 Método de síntesis

Existen varios métodos para la síntesis de materiales tipo hidrotalcita, apartado 2.5.6. El empleado en el presente trabajo ha sido la coprecipitación de los cationes que se desea introducir en su estructura laminar, el cálculo del pH de precipitación se detalla en el apartado 9.1.3.

De manera genérica para el cálculo del pH de precipitación de cualquier hidróxido puede utilizarse la siguiente expresión:

$$\text{pH}_{M(\text{OH})_n} = 14 + \log \left( \sqrt[n]{\frac{K_s}{[M^{n+}]}} \right) \quad (6-5)$$

En la tabla 6-3 se muestran algunas propiedades y los valores de pH de precipitación para cada uno de los cationes utilizados a las concentraciones de síntesis de materiales tipo hidrotalcita.

**Tabla 6-3** Propiedades de algunos cationes en la síntesis de hidrotalcitas (Cavani, 1991)

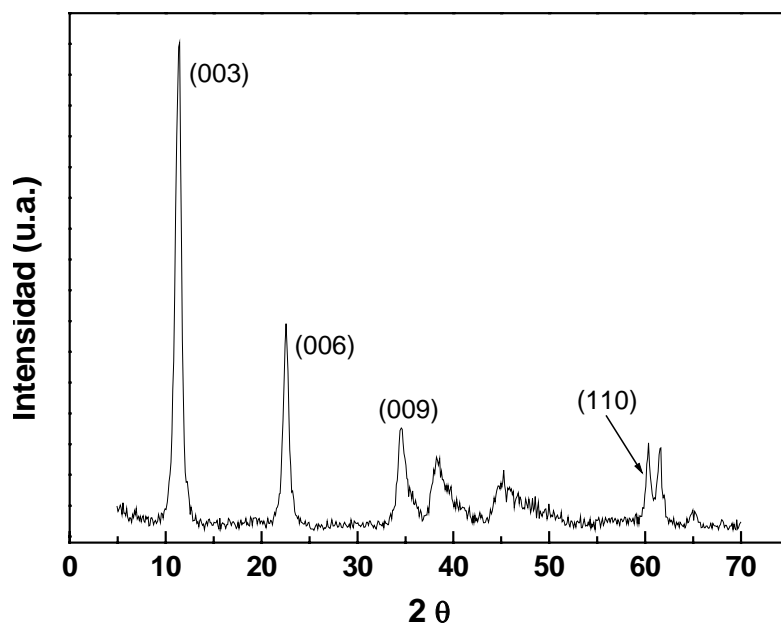
Catión	Concentración (mol·L <sup>-1</sup> )	pKs	pH <sub>precipitación</sub>	Radio iónico (Å)
Al <sup>3+</sup>	0,1	33,5	3,2	1,43 / 0,5*
Ba <sup>2+</sup>	0,5	2,2	13,1	2,17 / 1,35*
Ca <sup>2+</sup>	0,5	5,0	11,7	1,97 / 0,97*
Co <sup>2+</sup>	0,5	15,4	6,5	1,25 / 0,74*
Cr <sup>3+</sup>	0,1	30,2	4,3	1,25 / 0,69*
Cu <sup>2+</sup>	0,5	18,8	4,8	1,28 / 0,69*
Fe <sup>2+</sup>	0,5	14,7	6,8	1,26 / 0,76*
Mg <sup>2+</sup>	0,5	11,1	8,6	1,6 / 0,65*
Mn <sup>2+</sup>	0,5	12,7	7,1	1,29 / 0,80*
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,5	-	-	-
Ni <sup>2+</sup>	0,5	15,8	4,7	1,24 / 0,72*
Zn <sup>2+</sup>	0,5	14,8	6,8	1,33 / 0,74*

\*radio del catión

Con el objetivo de seleccionar un método adecuado en la síntesis de hidrotalcitas se han comparado dos métodos ampliamente utilizados y que fueron desarrollados por Yamaguchi (1999) y Guida (1998). Ambos métodos tienen similitudes, la disolución de agentes precipitantes está formada por carbonato sódico e hidróxido sódico en agua, aunque en diferentes concentraciones. Sin embargo, la disolución que contiene los cationes precursores de la hidrotalcita en un caso contiene nitratos (Yamaguchi) y en otro cloruros (Guida). Esta diferencia es determinante ya que la síntesis con cloruros conlleva varias operaciones consecutivas de intercambio iónico con carbonato sódico para la eliminación de estos aniones. Por otro lado, el orden de adición es diferente en cada procedimiento, ya que la síntesis con cloruros permite un control del pH de síntesis durante todo el proceso, al añadir el agente precipitante (hidróxido sódico) sobre la disolución que contiene los precursores. Para comparar estos dos métodos se llevaron a cabo los experimentos que se incluyen en las tablas 5-1 y 5-2. En la síntesis que utiliza nitratos se trabajó con una relación Mg/Al inicial igual a 5, mientras que en la síntesis con cloruros se utilizaron relaciones Mg/Al iniciales de 3 y 2,5, según se describe en la bibliografía.

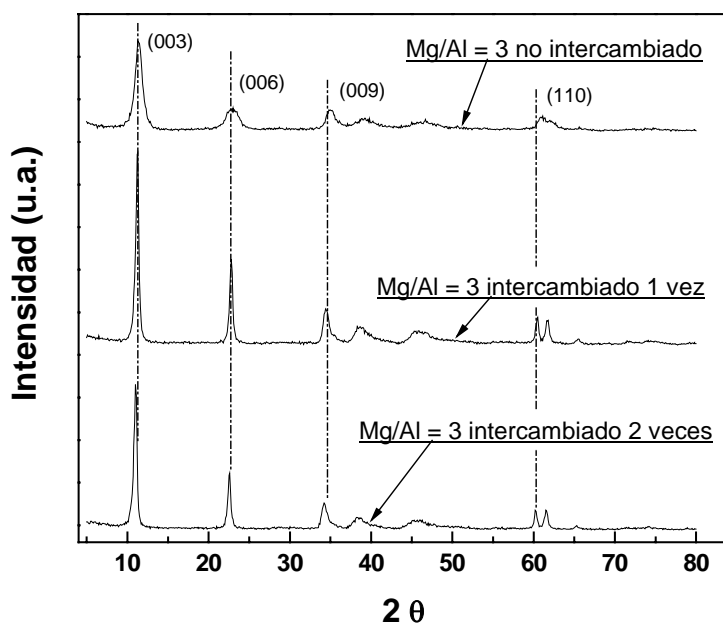
Los materiales que se sintetizan con aniones nitrato como precursores no precisan de etapas de intercambio iónico posteriores. En la figura 6-12, se muestra el espectro de difracción de rayos X del material obtenido pudiendo observarse todos los picos característicos de la hidrotalcita y dada la nitidez de los picos y la línea base, parece muy cristalina.

En los materiales sintetizados con aniones cloruro es necesario el intercambio de éstos por carbonatos ya que en bibliografía se ha descrito una inhibición de la actividad catalítica básica de los mismos debida a la presencia de los aniones cloruros. (Guida, 1997) El intercambio con carbonatos se realiza poniendo en contacto el sólido obtenido con una disolución de carbonato sódico, apartado 4.2.1.2. En la figura 6-13 se muestran los espectros de difracción de rayos X para una hidrotalcita de Mg/Al = 3 tras dos intercambios. El material de partida, no intercambiado, presenta los picos característicos de una hidrotalcita, pero no de forma definida como sí sucede en los sólidos intercambiados. El sólido intercambiado una única vez, es el material más cristalino, por lo que parece que el segundo intercambio aunque necesario, empeora la cristalinidad del sólido.

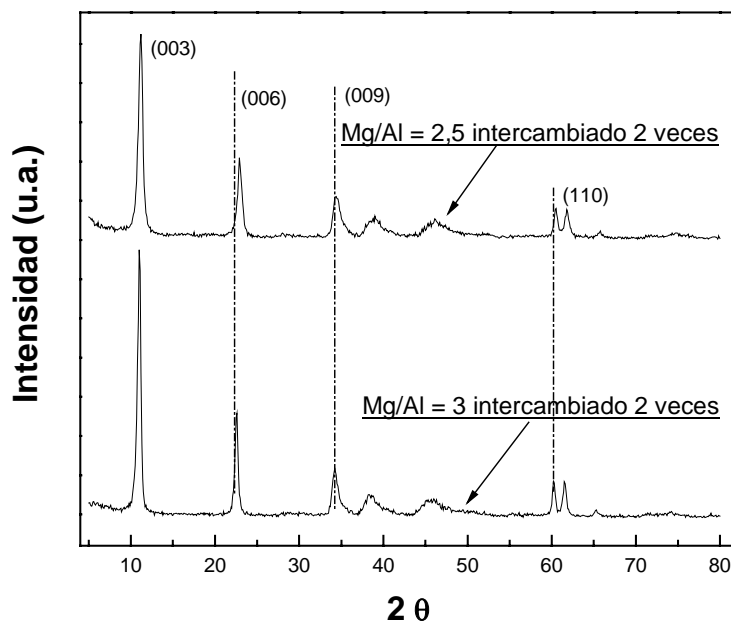


**Figura 6-12** Espectro de difracción de rayos X para una hidrotalcita Mg/Al-f=3,3 sintetizada utilizando nitratos

En la figura 6-14, se comparan los resultados del análisis de difracción de rayos X para los materiales intercambiados de las dos series sintetizadas: Mg/Al = 3 y 2,5, en la que se puede observar que el primer sólido presenta mejores propiedades estructurales que el segundo, con picos más definidos pero con pequeñas diferencias.



**Figura 6-13** Espectro de difracción de rayos X para los materiales Mg/Al-f=3, antes y después de los intercambios con carbonato sódico



**Figura 6-14** Espectro de difracción de rayos X para los materiales con relación  $Mg/Al-f = 2,5$  y  $3$  intercambiados con carbonato sódico

En la tabla 6-4 se resumen algunas de las propiedades de los sólidos sintetizados con cloruros de relaciones  $3$  y  $2,5$  para los diferentes intercambios (Int.) y para los nitratos, tales como la relación  $Mg/Al$  inicial de la composición de partida ( $M_2/M_3-i$ ) y la obtenida tras la síntesis ( $M_2/M_3-f$ ), así como los parámetros cristalográficos de estos sólidos para los planos (003) y (110).

**Tabla 6-4** Parámetros cristalográficos de los materiales sintetizados para los planos (003) y (110)

Exp.	Int.	$M_2/M_3-i$	$M_2/M_3-f$	$2\theta$ (003)	$d_{003}$ Å	$e$ Å*	$c^{**}$ Å	$2\theta$ (110)	$d_{110}$ Å	$a^{***}$ Å
S - 2	0	3,0	3,4	11,3	7,82	3,05	23,5	60,9	1,52	3,04
S - 2	1	3,0	3,4	11,3	7,82	3,05	23,5	60,5	1,53	3,06
S - 2	2	3,0	3,4	11,0	8,00	3,27	24,1	60,2	1,53	3,07
S - 3	1	2,5	2,5	11,3	7,82	3,12	23,7	60,5	1,53	3,06
S - 3	2	2,5	2,5	11,2	7,89	3,12	23,7	60,5	1,53	3,06
S - 1	0	5	3,3	11,5	7,69	2,92	23,1	60,4	1,53	3,06

\*El ancho de la capa de brucita se considera  $4,77 \text{ Å}$ .

\*\* $c=3 \cdot d_{003}$

\*\*\* $a=2 \cdot d_{110}$

En primer lugar se observa que en el caso de los sólidos sintetizados con cloruros existe una muy buena correlación entre las composiciones iniciales ( $M_2/M_3-i$ ) y los valores obtenidos tras la precipitación ( $M_2/M_3-f$ ). No así en el caso de los materiales sintetizados con nitratos, cuya relación final resulta inferior a la inicial (apartado 6.1.4).

Respecto a los valores cristalográficos obtenidos para estos materiales se observa que para un mismo material, S - 2, al intercambiar con carbonatos, el plano (003) característico de la distancia interlaminar, se desplaza a ángulos inferiores con el consiguiente aumento en el espacio interlaminar, lo que se explica por el mayor tamaño del anión carbonato respecto al cloruro, muy evidente para el segundo intercambio con carbonato sódico. El plano (110) se

desplaza hacia ángulos inferiores al adicionar carbonato en su estructura lo que supondría una mayor distancia entre cationes. Los valores cristalográficos para los materiales sintetizados con cloruros o con nitratos (S - 1) son del mismo orden pero se observa un valor inferior para el espaciado interlaminar ( $e$ ) en el caso de estos últimos debido a una menor solvatación de los aniones carbonato. Por último las distancias catiónicas, definidas por el parámetro  $a$  no se ven afectadas por la naturaleza del anión interlaminar.

La cristalinidad de los análisis de difracción de rayos X se mide a partir de la ecuación de Scherrer aplicada al plano (003), esta ecuación se define de la siguiente manera:

$$D_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (6-6)$$

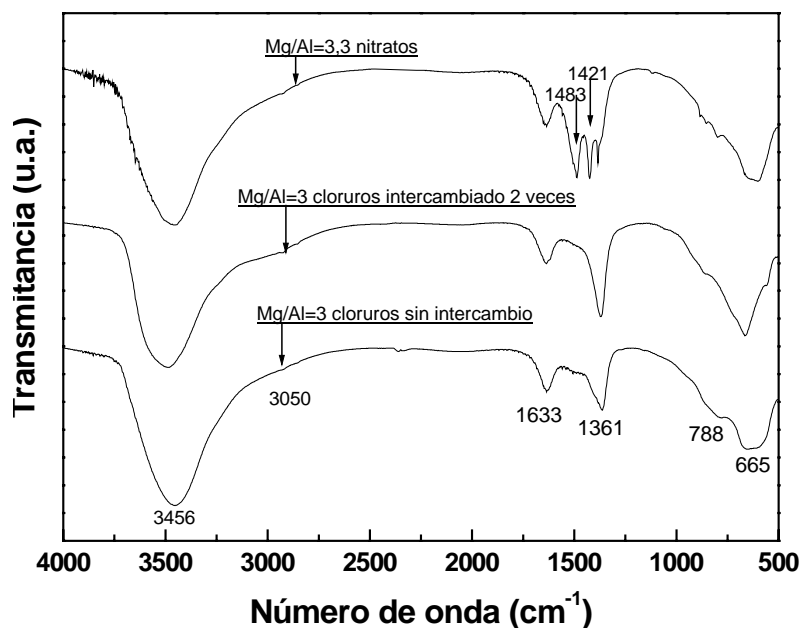
donde  $D_{hkl}$  es el diámetro medio de los cristalitos en la dirección normal al plano  $hkl$ ,  $K$  es una constante que toma el valor de 0,9,  $\beta_{1/2}$  es la anchura angular del efecto de difracción medio en la mitad del máximo de intensidad,  $\theta$  es el ángulo de Bragg correspondiente a dicho máximo y  $\lambda$  toma un valor de 1,5406 Å. En términos generales y considerando un mismo valor de cristalito, conforme aumenta el valor de  $D_{hkl}$  aumenta la cristalinidad de la muestra. En la tabla 6-5 se muestran los valores de los parámetros de la ecuación de Scherrer calculados para los sólidos sintetizados con diferentes aniones, que son comparados con los valores obtenidos para un patrón cristalográfico de la hidrotalcita, que consiste en una muestra de hidrotalcita comercial suministrada por Süed-Chemie. Se observa que cuando el material sintetizado con cloruros (S - 2) es intercambiado con nitratos aumenta su cristalinidad en el primer intercambio y para el segundo se mantiene constante y aproximadamente igual al valor obtenido para el experimento con  $M_2/M_3-f = 2,5$  (S - 3) tras dos intercambios. El material sintetizado con nitratos presenta una menor cristalinidad que los sintetizados con cloruros.

**Tabla 6-5** Parámetros de la ecuación Scherrer

Exp.	Int.	$2\theta$ (003)	$\beta_{1/2}$	$D_{003}$	%cristalinidad
S - 2	0	11,3	1,012	1,34	37
S - 2	1	11,3	0,508	2,68	75
S - 2	2	11,0	0,506	2,69	75
S - 3	2	11,2	0,506	2,69	75
S - 1	0	11,5	0,91	1,49	42
Patrón	0	11,8	0,379	3,59	100

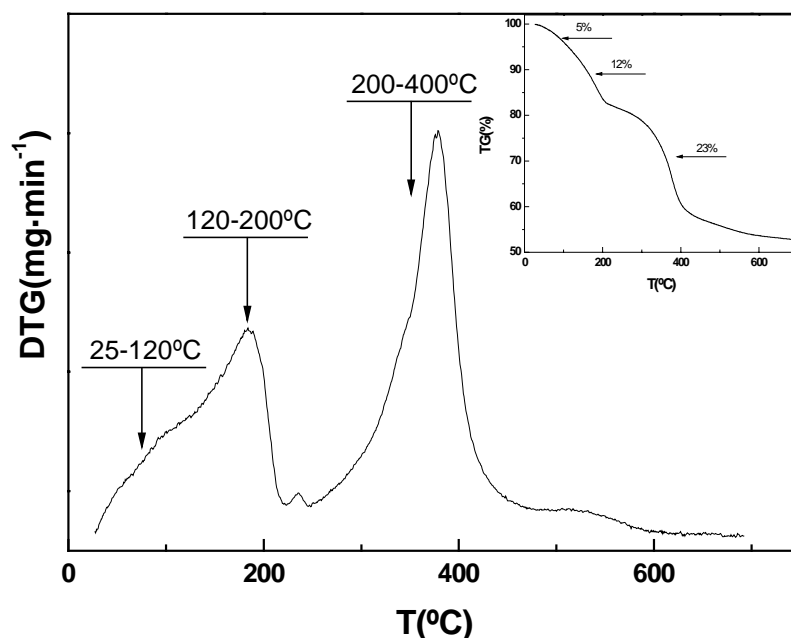
El espectro de infrarrojo de estos materiales, figura 6-15, se compara con el espectro para un material sintetizado con nitratos. En todos los casos se confirma la estructura de hidrotalcita de los mismos, apareciendo las bandas características comentadas en el apartado anterior.

En el caso de los nitratos se observan dos bandas adicionales respecto a las bandas que muestran los materiales sintetizados con cloruros: 1483 y 1421  $\text{cm}^{-1}$ , que se relacionan con los aniones carbonato.



**Figura 6-15** Espectro infrarrojo comparativo de los materiales sintetizados con cloruros y con nitratos

En la figura 6-16 se representa el análisis termogravimétrico para el sólido sintetizado con nitratos de relación  $Mg/Al-f = 3,3$ , en la que se observan las tres transiciones para la descomposición de los materiales tipo hidrotalcita comentadas: pérdida de agua de cristalización (25 a 120°C), pérdida de agua interlaminar (120 a 200°C) y descomposición de carbonatos e hidroxilos (200 a 600°C).



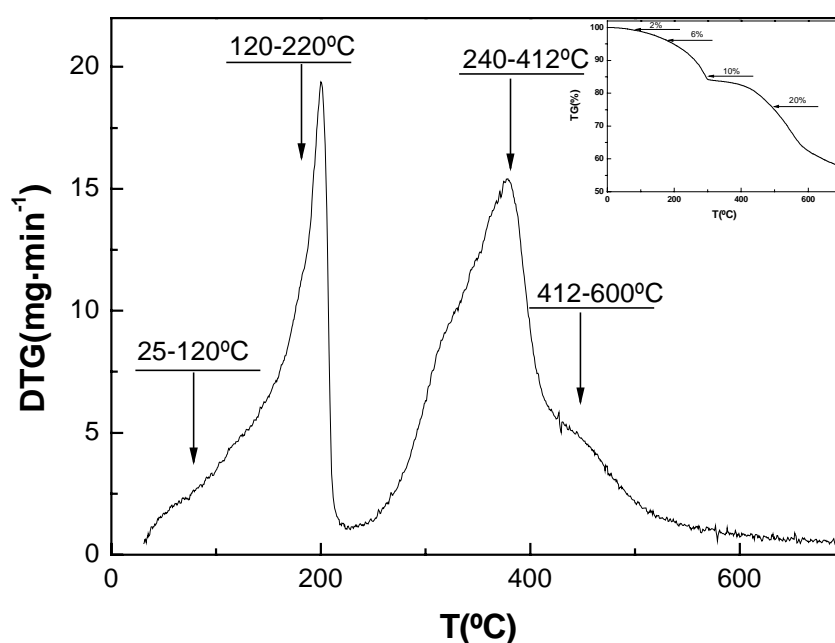
**Figura 6-16** Análisis termogravimétrico de un material tipo hidrotalcita sintetizado con nitratos de relación  $Mg-Al-f=2,2$

En la tabla 6-6 se detallan los intervalos de temperatura para cada descomposición con su pérdida de masa correspondiente.

**Tabla 6-6** Parámetros obtenidos en el análisis termogravimétrico

Intervalo de temperatura °C	Compuesto	Pérdida de masa %	Máximos °C
25-120	H <sub>2</sub> O de cristalización	5	77
120-200	H <sub>2</sub> O interlaminar	12	200
200-400	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , OH <sup>-</sup>	23	240
400-550	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , OH <sup>-</sup>		400

El análisis termogravimétrico de los materiales sintetizados con cloruros es semejante al estudiado para los sólidos sintetizados con nitratos. Las principales diferencias son un menor contenido de agua de cristalización y el desdoblamiento de dos picos en el intervalo de temperaturas 240 a 600°C.

**Figura 6-17** Análisis termogravimétrico de un material tipo hidrotalcita sintetizado con cloruros de relación Mg/Al-f=3

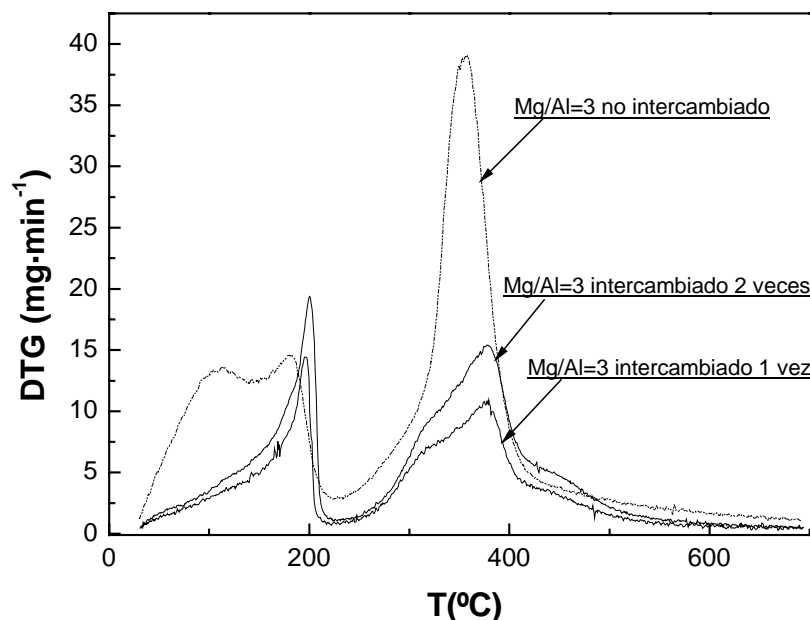
Los intervalos de temperatura de descomposición para los sólidos sintetizados con cloruros se detallan en la tabla 6-7.

**Tabla 6-7** Parámetros obtenidos en el análisis termogravimétrico

Intervalo de temperatura °C	Compuesto	Pérdida de masa %	Máximos °C
25-120	H <sub>2</sub> O de cristalización	2	70
120-240	H <sub>2</sub> O interlaminar	6	200
240-412	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , OH <sup>-</sup>	30	380
412-600	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , OH <sup>-</sup>		452



En la figura 6-18 se muestra el análisis termogravimétrico comparativo para los materiales sintetizados con aniones cloruros antes y después de los sucesivos intercambios con carbonato sódico. El material sin intercambiar presenta una gran cantidad de agua de cristalización (hasta 120°C) que los materiales intercambiados no contienen. El material no intercambiado presenta un único pico correspondiente a la descomposición de hidroxilos y cloruros, mientras que cuando se el sólido es intercambiado este pico se desdobra en dos.



**Figura 6-18** Análisis termogravimétrico para los materiales Mg/Al=3, antes y después de los intercambios con carbonato sódico

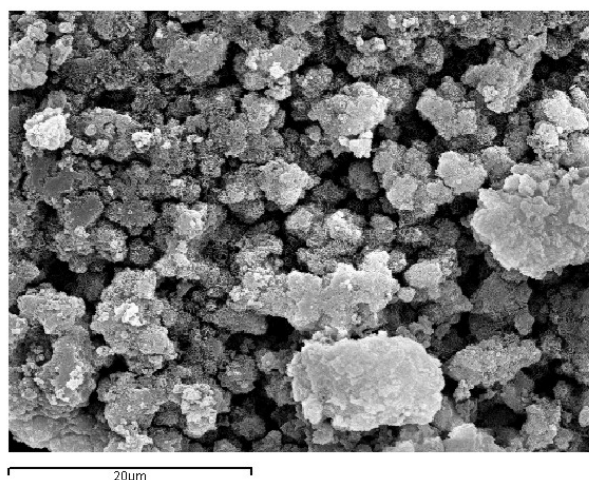
En la tabla 6-8, se resumen algunas de las propiedades físico-químicas de los materiales sintetizados en función del anión interlaminar: la relación Mg/Al inicial de síntesis ( $M_2/M_{3-i}$ ), la relación final calculada por fluorescencia de rayos X ( $M_2/M_{3-f}$ ) y el área superficial de los sólidos calcinados a 550°C determinada por la aplicación del modelo B.E.T. a las isothermas de nitrógeno a 77K junto con el número de experimento (exp.). Se observa que los materiales de igual relación  $M_2/M_{3-f}$ , 3,3, presentan valores para el área superficial muy similares (264,7 y 279,6). Por otro lado un aumento en la relación  $M_2/M_{3-f}$  desde 2,5 a 3,4 supone una disminución del área superficial. Como se observará más adelante, la mayor incorporación de aluminio en la estructura y por lo tanto de carbonatos supone un incremento en el área superficial debido a la elución de estos grupos durante la descomposición de estos materiales.

**Tabla 6-8** Propiedades físico-químicas de los materiales sintetizados con diferentes aniones

Exp.	Anión de síntesis	$M_2/M_{3-i}$	$M_2/M_{3-f}$	$A_s (m^2 \cdot g^{-1})$
S-1	$NO_3^-$	5	3,3	264,7
S-2	$Cl^-$	2,5	2,5	321,9
S-3	$Cl^-$	3	3,4	279,6

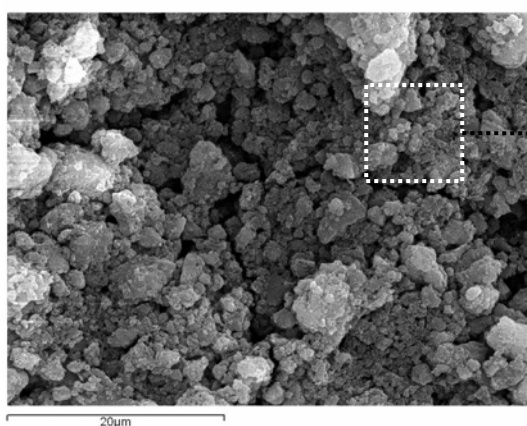
En las figuras 6-19 y 6-20 se comparan las microfotografías de barrido obtenidas para los sólidos sintetizados con aniones nitrato y aniones cloruro, respectivamente. Las partículas de

ambos sólidos están formados por aglomerados de partículas más pequeñas de morfología y tamaño heterogéneo en el intervalo 0,5 – 7  $\mu\text{m}$ .

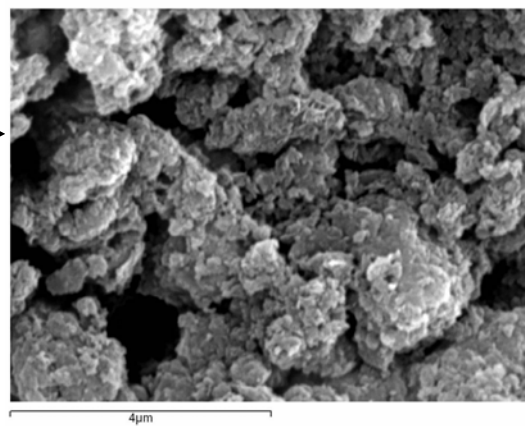


**Figura 6-19** Microfotografía de barrido (2500X) con aniones nitrato de relación  $M_2/M_3-f = 3,3$

a)



b)



**Figura 6-20** Microfotografía de barrido a) 2500X y b) 15000X de una hidrotalcita sintetizada con aniones cloruro de relación  $M_2/M_3-f = 2,5$

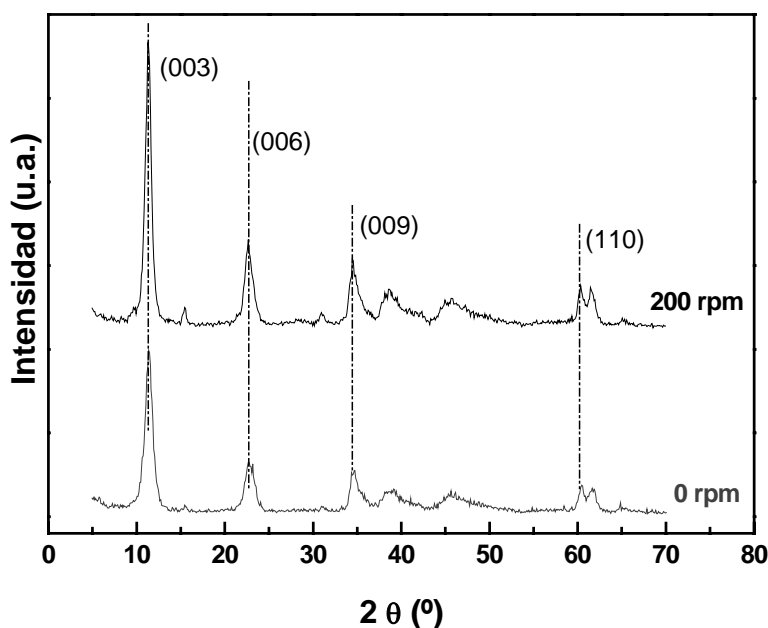
Como conclusión se observa que mediante los dos métodos de síntesis se obtienen materiales tipo hidrotalcita, tal y como se observa mediante las técnicas de difracción e infrarrojo. El método que utiliza cloruros como precursores de los cationes requiere al menos dos lavados para el intercambio de los mismos por nitratos. La gran ventaja del método que utiliza nitratos es la gran disponibilidad de sustratos de muchos otros cationes. Por todo ello, se selecciona el método de los nitratos para llevar a cabo todas las síntesis de materiales posteriores.

### 6.1.3 Condiciones de operación de la síntesis de hidrotalcitas

El objetivo fundamental de estos experimentos previos fue la selección de las mejores condiciones de operación en la síntesis de hidrotalcitas tales como la velocidad de agitación, el orden de adición de las disoluciones de síntesis y el tiempo de envejecimiento.

### 6.1.3.1 Velocidad de agitación en la síntesis de hidrotalcitas

Con el fin de determinar la influencia de la velocidad de agitación durante la etapa de cristalización de la hidrotalcita se compararon dos experimentos: uno, S - 1, llevado a cabo con una velocidad de 200 r.p.m. y otro, S - 4, sin agitación del sistema de síntesis. La ausencia de agitación durante la etapa de envejecimiento de la hidrotalcita, supone una disminución de la cristalinidad de la muestra como se observa en la figura 6-21, donde se muestran los difractogramas de ambas muestras.



**Figura 6-21** Espectro de difracción de rayos X de la hidrotalcita en función de la velocidad de agitación durante el período de envejecimiento

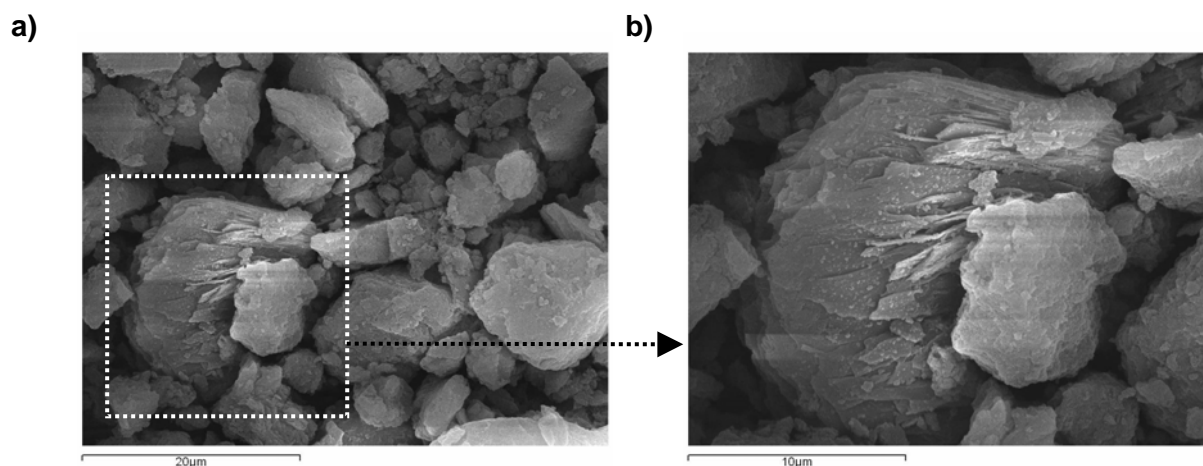
Las propiedades físico-químicas de los materiales se resumen en la tabla 6-9, donde se indican la velocidad de agitación ( $\varpi$ ), las relaciones  $Mg/Al$  inicial y final, el área superficial y la cantidad de dióxido de carbono adsorbido determinada mediante la desorción térmica programada de este compuesto ( $qCO_2$ ).

**Tabla 6-9** Propiedades físico-químicas de los materiales sintetizados en función de la velocidad de agitación

Exp.	$\varpi$ (r.p.m.)	$M_2/M_3$ -i	$M_2/M_3$ -f	$\beta_{1/2}$	$D_{003}$	%cristalinidad	$A_s$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )
S - 1	200	5	3,3	0,91	1,49	42	264,7
S - 4	0	5	3,2	1,43	0,95	40	297,7

El orden de agitación no afecta a la relación  $M_2/M_3$ -f pero si supone un pequeño incremento en el área superficial de estos sólidos, si supone una disminución de la cristalinidad de las muestras. Se selecciona la velocidad de agitación ( $\varpi$ ) igual a 200 r.p.m. debido a las mejores propiedades cristalográficas de los sólidos obtenidos.

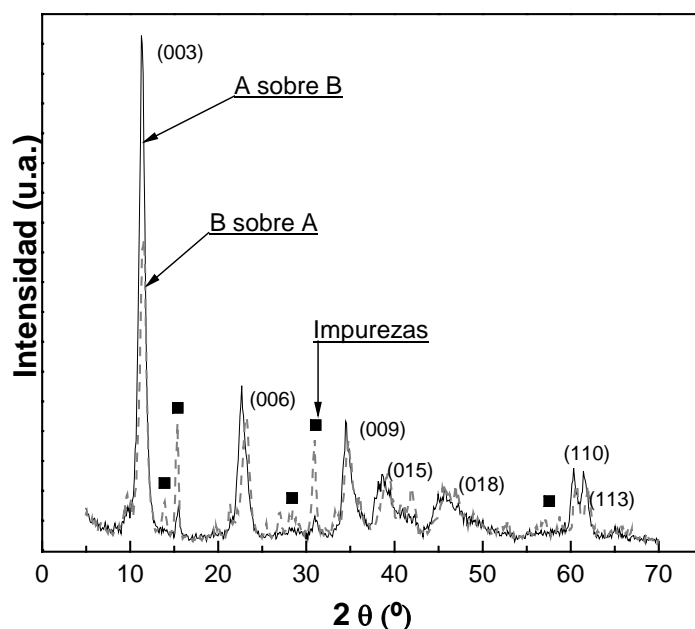
La microfotografía de barrido para el sólido obtenido sin agitación durante el período de envejecimiento muestra diferencias significativas respecto a los materiales sintetizados con agitación, figura 6-22, aparecen cristales con aristas bien definidas de tamaños heterogéneos en el intervalo 2-10  $\mu m$  en los que se observa crecimiento laminar.



**Figura 6-22** Microfotografía de barrido a) 2500X y b) 5000X de una hidrotalcita sintetizada con  $\omega = 0$  r.p.m.

#### 6.1.3.2 Orden de adición de reactivos en la síntesis de materiales tipo hidrotalcita.

A continuación se ha estudiado el orden de adición de las disoluciones en la síntesis de sólidos tipo hidrotalcita: disolución A sobre B y B sobre A respectivamente, tablas 5-1 y 5-3 (experimentos S - 1 y S - 5). La disolución A contiene los precursores de los cationes mientras que la disolución B contiene el agente precipitante (hidróxido sódico). En la figura 6-23 se muestran los difractogramas de dos materiales sintetizados con distinto orden de adición: uno, A sobre B y otro, B sobre A. Como puede observarse, al añadir la disolución de los agentes precipitantes sobre la que contiene los precursores de los cationes, se obtiene un material con mayores defectos cristalógraficos y que presenta impurezas de carbonato sódico y de los nitratos de aluminio y magnesio.



**Figura 6-23** Efecto del orden de adición de reactivos en la síntesis de hidrotalcitas sobre el espectro de difracción de rayos X (■) impurezas de carbonato sódico y nitratos

Por ello puede confirmarse que la adición de la disolución de los cationes sobre la que contiene el agente precipitante, favorece la formación de los hidróxidos de los cationes y la

incorporación interlaminar de los carbonatos, mientras que la adición inversa favorece la incorporación del carbonato sódico sobre la estructura de la hidrotalcita.

En la tabla 6-10, se muestran algunas de las propiedades físico químicas más relevantes de un material tipo hidrotalcita sintetizado con un orden de reacción B sobre A.

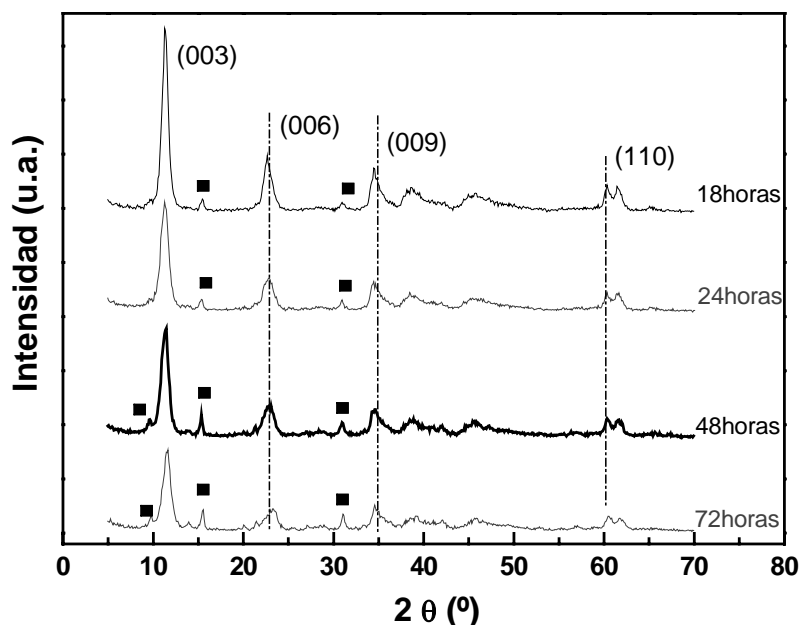
**Tabla 6-10** Propiedades físico-químicas para un material sintetizado adicionando B sobre A

Exp.	Orden de adición	M <sub>2</sub> /M <sub>3</sub> -i	M <sub>2</sub> /M <sub>3</sub> -f	$\beta_{1/2}$	D <sub>003</sub>	%cristalinidad	A <sub>s</sub> (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )
S - 1	A sobre B	5	3,3	0,91	1,49	42	264,7
S - 5	B sobre A	5	3	1,50	0,91	42	274,0

El orden de adición de las disoluciones de reacción no parece afectar a las propiedades del sólido relación Mg/Al, el porcentaje de cristalinidad y el área superficial, pero sí que el orden agente precipitante sobre cationes, aumenta el grado de impurezas en los sólidos.

### 6.1.3.3 Tiempo de envejecimiento

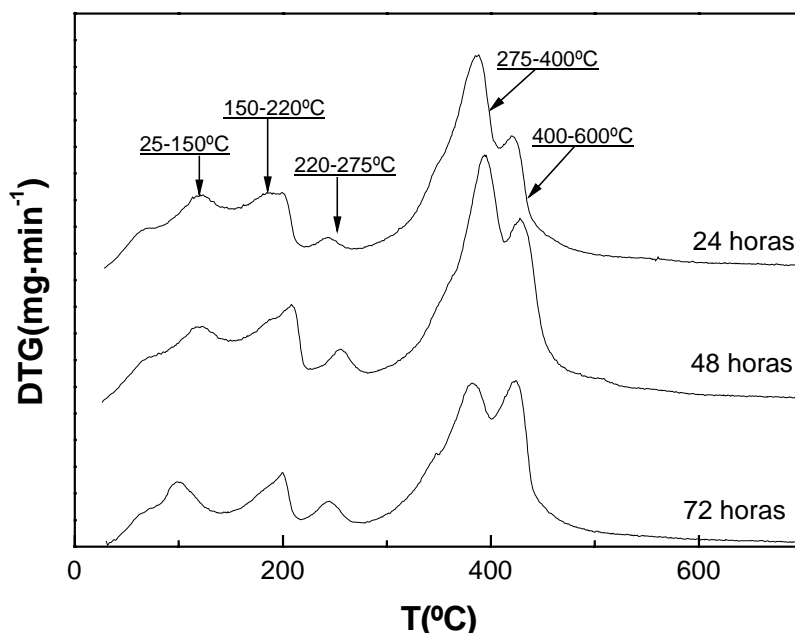
Para estudiar el efecto del tiempo de envejecimiento sobre el grado de cristalinidad en la síntesis de la hidrotalcita se llevó a cabo un experimento en el que se tomaron muestras del precipitado a 24, 48 y 72 horas, comparándose frente al tiempo habitual de 18 horas, experimento (tabla 5-3, S – 6). En figura 6-24 se muestran los resultados de los espectros de difracción de rayos X de todas las muestras, en la que se observa un empeoramiento de la cristalinidad conforme aumenta el tiempo de envejecimiento y un aumento en la importancia de las impurezas, como se aprecia por la disminución en la intensidad del plano d<sub>003</sub>. Esto puede relacionarse con la redisolución de los cristales formados para tiempos largos de envejecimiento.



**Figura 6-24** Espectro de difracción de la hidrotalcita para diferentes tiempos de envejecimiento (■) impurezas

En el análisis termogravimétrico de los materiales se observa que el perfil de la pérdida de peso no varía para los distintos materiales pero conforme aumenta el tiempo de

envejecimiento los sólidos contienen más grupos de descomposición por encima de los 400°C tal y como se muestra en la figura 6-25.



**Figura 6-25** Análisis termogravimétrico de un material tipo hidrotalcita en función del tiempo de envejecimiento

En la tabla 6-11 se detallan las pérdidas de masa correspondientes a cada pico de descomposición en función del tiempo de envejecimiento. Se comprueba que las pérdidas de masa hasta 275°C son prácticamente iguales. En el intervalo de temperaturas entre 275 a 400°C, se observa que conforme aumenta el tiempo de envejecimiento existe una menor pérdida de masa, justo lo contrario para lo observado en el intervalo 400 a 600°C.

**Tabla 6-11** Intervalos de temperatura de descomposición en función del tiempo de envejecimiento

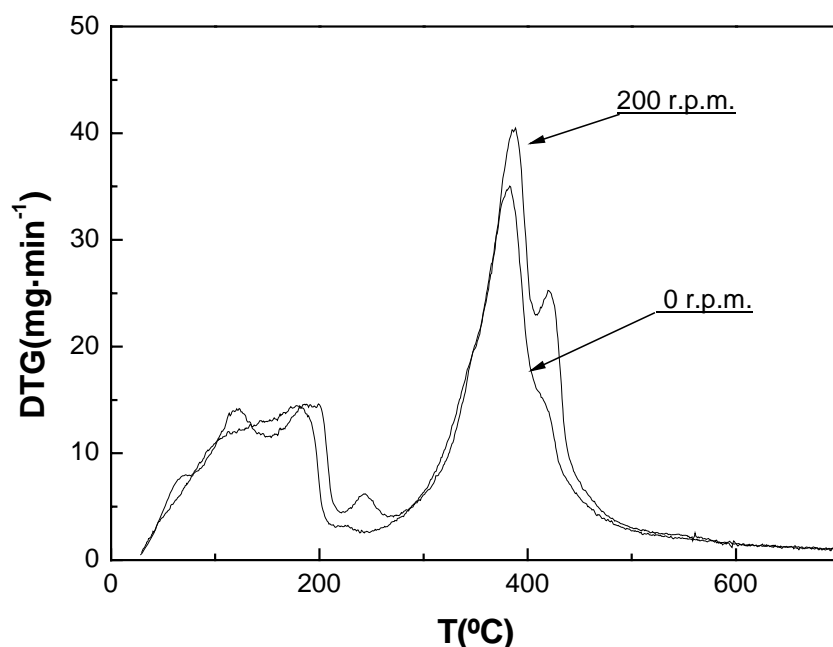
Intervalo de temperatura °C	% Pérdida de masa		
	24 horas	48 horas	72 horas
25-150	9	8	8
150-220	6	6	5
220-275	3	3	3
275-400	19	19	18
400-600	10	12	13

En la tabla 6-12 se detallan los resultados del análisis elemental de los diferentes sólidos, se observa que conforme aumenta el tiempo de envejecimiento aumenta la cantidad de carbonatos en el sólido mientras que se mantiene constante la cantidad de hidroxilos. Por lo tanto se comprueba que en este caso la descomposición en el intervalo de temperaturas 400 a 600°C se relaciona con la eliminación de los carbonatos, mientras que la deshidroxilación sucede para temperaturas 275-400°C. En el experimento de síntesis para el cual se realizó un tiempo de envejecimiento sin velocidad de agitación, S - 4, se observa una menor cantidad de carbonatos en la estructura que para el resto de los sólidos, esto se puede comprobar mediante el análisis termogravimétrico de este sólido. En la figura , se muestra el análisis termogravimétrico para dos sólidos con igual tiempo de envejecimiento y con diferentes

velocidades de agitación. La descomposición en el intervalo 400-600°C es muy inferior para el sólido con velocidad de agitación nula en el tiempo de envejecimiento.

**Tabla 6-12** Fórmula molecular de los sólidos sintetizados en función del tiempo de envejecimiento y sin agitación

Exp.	M <sub>2</sub> /M <sub>3</sub> -i	M <sub>2</sub> /M <sub>3</sub> -f	ω (r.p.m.)	t <sub>envejecimiento</sub>	Fórmula molecular (Análisis elemental)
S - 1	5	3,3	200	18	Mg <sub>0,75</sub> Al <sub>0,25</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,15</sub> (OH) <sub>1,47</sub>
S - 4	5	2,8	0	18	Mg <sub>0,75</sub> Al <sub>0,25</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,12</sub> (OH) <sub>1,50</sub>
S - 6	5	2,9	200	24	Mg <sub>0,75</sub> Al <sub>0,25</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,14</sub> (OH) <sub>1,50</sub>
S - 6	5	3,0	200	48	Mg <sub>0,75</sub> Al <sub>0,25</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,16</sub> (OH) <sub>1,50</sub>
S - 6	5	3,2	200	72	Mg <sub>0,75</sub> Al <sub>0,25</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,18</sub> (OH) <sub>1,50</sub>



**Figura 6-26** Análisis termogravimétrico para una hidrotalcita Mg-Al en función de la velocidad de agitación

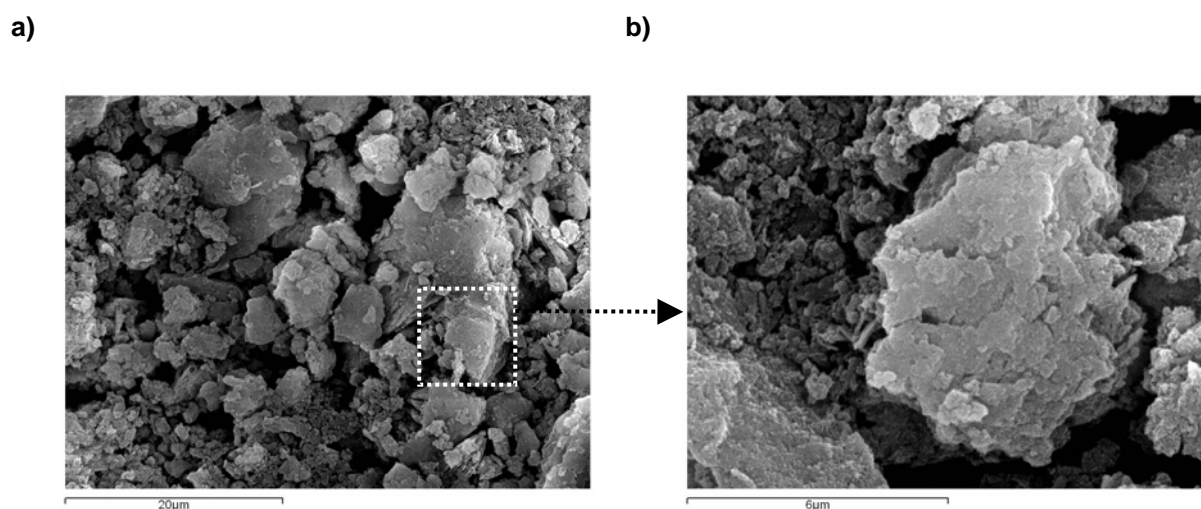
En la tabla 6-13, se resumen algunas de las propiedades físico-químicas de los sólidos obtenidos.

**Tabla 6-13** Propiedades físico-químicas de los materiales sintetizados en función del tiempo de envejecimiento

Exp.	t <sub>envejecimiento</sub> (h)	M <sub>2</sub> /M <sub>3</sub> -i	M <sub>2</sub> /M <sub>3</sub> -f	β <sub>1/2</sub>	D <sub>003</sub>	%cristalinidad	A <sub>s</sub> (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )
S - 1	18	5	3,3	0,91	1,49	42	264,7
S - 6	24	5	3,2	1,43	0,951	40	351,5
S - 6	48	5	2,9	1,43	0,952	40	298,5
S - 6	72	5	3	1,43	0,951	40	319,3

El tiempo de envejecimiento en la síntesis de estos sólidos no afecta a la relación Mg/Al final pero sí se observa un máximo para el área superficial en los sólidos con tiempo de envejecimiento igual a 24 horas. Los sólidos sintetizados con tiempos de envejecimiento superiores a 18 horas presentan una ligera disminución de la cristalinidad que va acompañada de un aumento en el grado de impurezas de las muestras. Por todo ello se selecciona un tiempo igual a 18 horas ya que tiempos de envejecimiento superiores generan la incorporación de impurezas sobre la estructura de la hidrotalcita.

En la figura 6-27 se presenta la microfotografía de barrido para un sólido sintetizado con un tiempo de envejecimiento igual a 72 horas. Tal y como sucedía con los materiales en los cuales no existía agitación durante el tiempo de envejecimiento, aparecen cristales bien definidos con crecimiento hexagonal y laminar de tamaños muy heterogéneos entre 1-8  $\mu\text{m}$ .



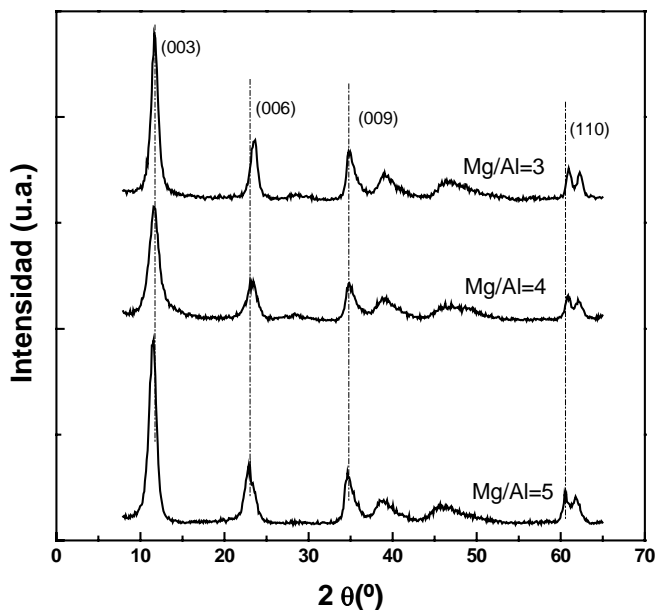
**Figura 6-27** Microfotografía de barrido a) 2500X y b) 10000X de una hidrotalcita sintetizada con un  $t_{\text{envejecimiento}} = 72$  horas

#### 6.1.4 Estudio de la relación Mg/Al y de la cantidad de agente precipitante

Con el fin de determinar la influencia de la relación Mg/Al se llevó a cabo la síntesis de materiales tipo hidrotalcita con relaciones: 3, 4 y 5 (experimentos, S - 7, S - 8 y S - 1 respectivamente, tablas 5-4 y 5-1). El análisis de difracción de rayos X de todos los materiales se incluye en la figura 6-28, en la que no se observa variación aparente en los picos de difracción.

Los valores de los parámetros cristalográficos calculados para los tres materiales tipo hidrotalcita con diferentes relaciones Mg/Al y la composición final de los cationes se detallan en la tabla 6-14. La relación Mg/Al influye directamente sobre el número de carbonatos en los sólidos. La incorporación de un mayor número de carbonatos en el espacio interlaminar supone una mayor número de interacciones electrostáticas entre el catión trivalente situado en las láminas y el anión interlaminar lo que genera una disminución del espacio interlaminar. En este intervalo de composiciones no existen grandes variaciones en el espaciado interlaminar, e, ni en la distancia entre cationes, pero se observa un aumento en la relación Mg/Al supone un pequeño incremento en el valor del parámetro e que se relaciona con un menor número de carbonatos en el espacio interlaminar.





**Figura 6-28** Espectro de difracción de rayos X de la hidrotalcita en función de la relación Mg/Al de los materiales sintetizados

**Tabla 6-14** Parámetros cristalográficos de los materiales sintetizados para los planos (003) y (110)

Exp.	M <sub>2</sub> /M <sub>3</sub> -i	M <sub>2</sub> /M <sub>3</sub> -f	2θ (003)	d <sub>003</sub> Å	e Å*	c** Å	2θ (110)	d <sub>110</sub> Å	a*** Å
S - 7	3	1,2	11,5	7,67	2,90	22,8	60,7	1,52	3,05
S - 8	4	2,2	11,5	7,67	2,90	22,8	60,7	1,52	3,05
S - 1	5	3,3	11,5	7,69	2,92	23,1	60,4	1,53	3,06

\*El ancho de la capa de brucita se considera 4,77 Å.

\*\*c=3·d<sub>003</sub>

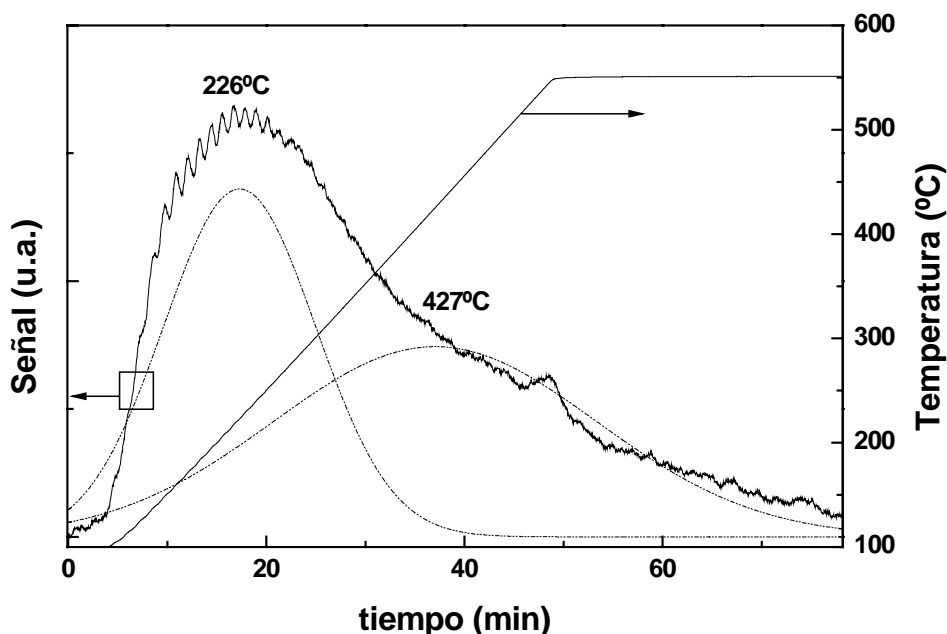
\*\*\*a=2·d<sub>110</sub>

Los valores para el área superficial calculada a partir del modelo B.E.T. se encuentran en el intervalo 200-300 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> como se muestra en la tabla 6-15. La relación Mg/Al de los materiales derivados de la hidrotalcita no tiene mucha influencia en el valor del área superficial de los mismos, ya que esta relación sólo condiciona la cantidad de iones carbonato CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> que se sitúan en el espacio interlamilar, en el cual la molécula de nitrógeno no es capaz de introducirse. Algunos autores han observado un aumento del área superficial relacionado con un aumento de la relación Mg/Al en el intervalo 1 a 5 obteniendo valores para el área entre 150 y 250 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> (Corma, 1994).

Los resultados para las relaciones Mg/Al finales, determinadas por fluorescencia de rayos X, se muestran inferiores a las relaciones iniciales de síntesis. Esto es debido a que el hidróxido sódico se encuentra en defecto respecto a la cantidad necesaria para la precipitación de los cationes. El aluminio precipita primero, ya que posee un valor superior para pK<sub>s</sub>, con lo que las relaciones entre cationes se reajustan para estas condiciones obteniéndose valores inferiores a los de partida.

Las propiedades básicas de estos sólidos se han determinado mediante el análisis de desorción térmica programada de CO<sub>2</sub>. En la figura 6-29 se muestra el análisis de un material

tipo hidrotalcita de relación  $Mg/Al = 3,3$ . Todos los materiales calcinados a  $550^{\circ}C$  con diferentes relaciones  $Mg-Al$  presentan el mismo tipo de resultados.



**Figura 6-29** Análisis de desorción térmica programada de un material tipo hidrotalcita  $Mg/Al-f = 3,3$

**Tabla 6-15** Propiedades físico-químicas de los materiales sintetizados en función de la relación  $Mg/Al$

Exp.	$M_2/M_3-i$	$M_2/M_3-f$	$A_s$ $m^2 \cdot g^{-1}$	$qCO_2$ mmol $CO_2 \cdot g^{-1} \cdot 10^8$ (T.P.D.)	Temperatura ( $^{\circ}C$ )
S - 7	3	1,2	206,9	1,966	222, 431
S - 8	4	2,2	295,8	0,768	219, 413
S - 1	5	3,3	264,7	1,835	226, 427

Se ha determinado la fórmula molecular de los materiales sintetizados mediante análisis elemental de los mismos, los resultados aparecen en la tabla 6-16. Las cantidades de grupos hidroxilos en todos los materiales tipo hidrotalcita coinciden con los teóricos:  $Mg_{1-x}Al_x(CO_3)_{x/2}(OH)_2$ , el índice de la fórmula debe ser próximo a 2. Sin embargo para los sólidos S - 7 y S - 8 la cantidad de carbonatos no es la teórica, es decir, la mitad de la cantidad de aluminio, lo que sólo se cumple para el material S - 1.

**Tabla 6-16** Fórmula molecular de los sólidos sintetizados con diferentes relaciones  $Mg/Al$

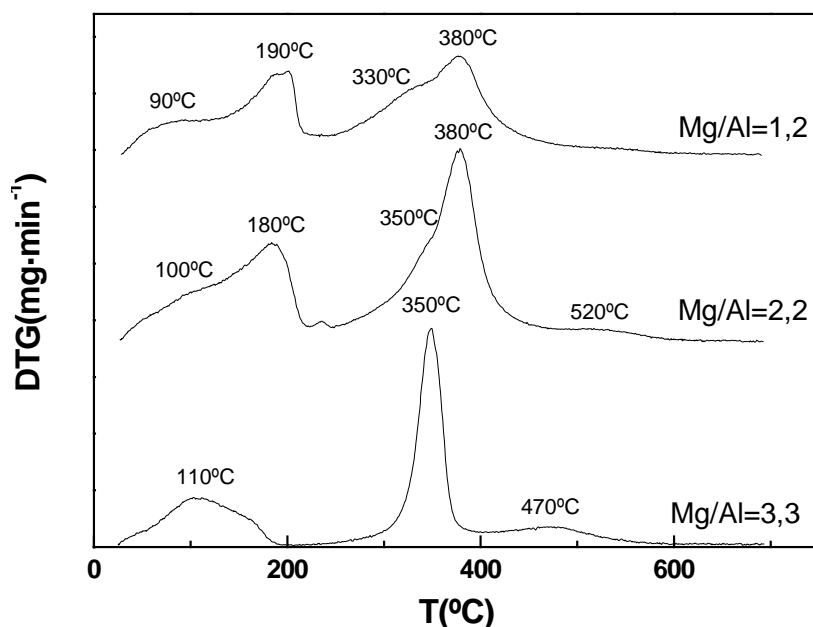
Exp.	$M_2/M_3-i$	$M_2/M_3-f$	Fórmula molecular (Análisis elemental)
S - 7	3	1,2	$Mg_{0,5}Al_{0,5}(CO_3)_{0,08}(OH)_{1,60}$
S - 8	4	2,2	$Mg_{0,66}Al_{0,33}(CO_3)_{0,09}(OH)_{1,60}$
S - 1	5	3,3	$Mg_{0,75}Al_{0,25}(CO_3)_{0,15}(OH)_{1,45}$

En cuanto al análisis termogravimétrico de los materiales en función de la relación  $Mg/Al$ , se observa que conforme disminuye la relación  $Mg/Al$ , los picos se desplazan a temperaturas superiores (figura 6-30, tabla 6-17). Este hecho se explica fácilmente ya que los materiales con una menor relación  $Mg/Al$  contienen una mayor cantidad de carbonatos en su espacio

interlaminar, siendo la concentración de los carbonatos la mitad que la del aluminio. Por otra parte en estos materiales existe una menor repulsión electrostática en las láminas, lo que estabilizaría la estructura, elevando la temperatura de descomposición.

En los materiales de relación  $Mg/Al = 3,3$  es difícil establecer la diferencia entre el pico asociado a la eliminación del agua de cristalización y el del agua interlaminar, que aparecen desde temperatura ambiente hasta  $190^{\circ}C$ , dándose la eliminación del agua de cristalización hasta los  $120^{\circ}C$ . Conforme disminuye la relación  $Mg/Al$  es más fácil distinguir los dos intervalos de temperatura de descomposición para el agua de cristalización e interlaminar, a la vez que se observa un aumento para la temperatura de descomposición del agua interlaminar que alcanza los  $225^{\circ}C$  para el sólido de relación  $Mg/Al=3$ .

El pico asociado a la descomposición de los grupos carbonatos y los hidroxilos se solapa en el intervalo de temperaturas  $250$  a  $500^{\circ}C$ . Conforme disminuye la relación  $Mg/Al$  disminuye su intensidad, haciéndose más asimétrico lo que confirma la existencia de la descomposición de dos compuestos diferentes. El máximo de este pico se desplaza a temperaturas superiores, desde  $350^{\circ}C$  ( $Mg/Al = 3,3$ ) a  $380^{\circ}C$  ( $Mg/Al = 1,2$ ). Tal y como se estudio con anterioridad, parece que la eliminación de los carbonatos se produce a temperaturas superiores, de manera que al aumentar la relación  $Mg/Al$  la cantidad de carbonatos disminuye.



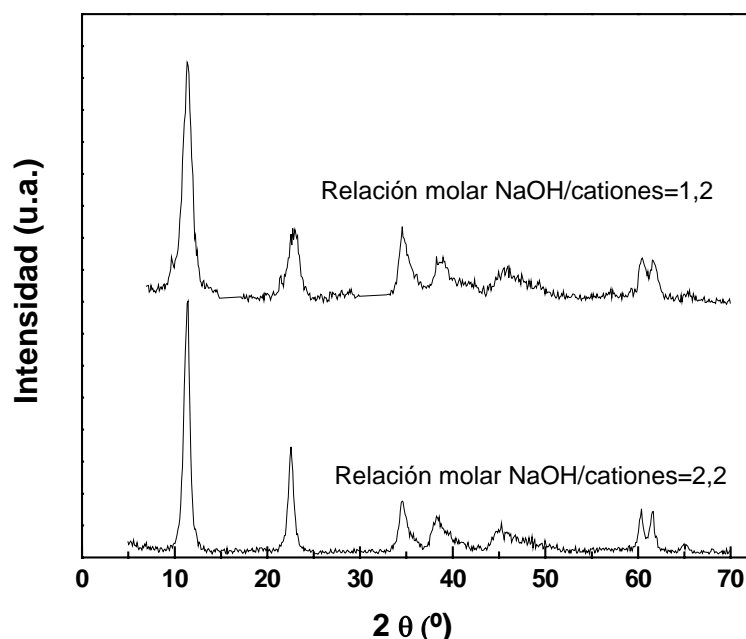
**Figura 6-30** Análisis termogravimétrico en función de la relación  $Mg/Al$

**Tabla 6-17** Intervalos de temperatura de descomposición en función de la relación  $Mg/Al$ -f

Intervalo de temperatura $^{\circ}C$	% Pérdida de masa		
	$Mg-Al-f = 1,2$	$Mg/Al-f = 2,2$	$Mg/Al-f = 3,3$
25-200	14	16	11
200-600	28	30	27

Con el fin de establecer la influencia de la cantidad de agente precipitante en la cristalinidad y la relación molar final del material tipo hidrotalcita sintetizado se realizó un experimento S - 9 (tabla 5-5) en el que se adicionó una mayor cantidad de agente precipitante. Concretamente se añadió una cantidad de hidróxido sódico equivalente a la relación molar agente

precipitante/suma de cationes =  $\text{NaOH}/(\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+}) = 2,2$  frente a la utilizada en el experimento S-1, relación molar agente precipitante/suma de cationes = 1,2. Esta cantidad de hidróxido sódico es la necesaria para que todos los cationes de la disolución de síntesis se incorporen a la estructura de las hidrotalcita. Los resultados para el espectro de difracción de rayos X aparecen en la figura 6-31, en la que se observa como el sólido sintetizado con una mayor relación agente precipitante/suma de cationes presenta una mayor cristalinidad, no encontrándose diferencias apreciables en los parámetros  $a$  y  $c$  de las hidrotalcitas sintetizadas.



**Figura 6-31** Espectro de difracción de rayos X para un material  $\text{Mg}/\text{Al-i} = 5$  en función de la relación agente precipitante/suma de cationes

Los valores obtenidos para la relación  $\text{Mg}/\text{Al}$  final, del área superficial y la cantidad de  $\text{CO}_2$  adsorbida en función de la cantidad de agente precipitante se detallan en la tabla 6-18. El resultado más importante es la posibilidad de reajustar la relación molar entre cationes variando la cantidad de agente precipitante. Los experimentos S - 1 y S - 9 se llevaron a cabo con las mismas cantidades de precursores catiónicos (relación  $\text{Mg}/\text{Al}$  inicial = 5) y de carbonato sódico pero la adición de una mayor cantidad de hidróxido sódico (S - 9) permitió la precipitación de una mayor cantidad de iones magnesio, aumentando la relación  $\text{Mg}/\text{Al}$  desde 3,3 hasta 4,4, con la consiguiente mejora en la cristalinidad y la pureza del material que elimina posibles impurezas de nitrato de magnesio.

La fortaleza básica de los materiales sintetizados con una relación agente precipitante/suma de cationes = 2,2 medidas mediante la desorción térmica programada de  $\text{CO}_2$  es ligeramente inferior a la de los materiales de relación 1,2 (tabla 6-18).

**Tabla 6-18** Propiedades físico-químicas de los materiales sintetizados en función de la relación agente precipitante/suma de cationes

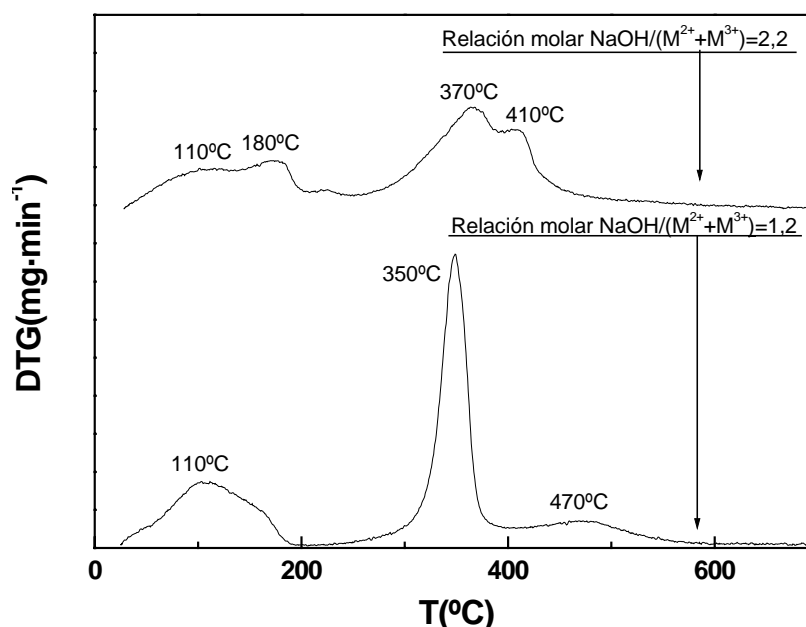
Exp.	$\text{NaOH} / \text{M}^{2+} + \text{M}^{3+}$	$\text{M}_2/\text{M}_3\text{-i}$	$\text{M}_2/\text{M}_3\text{-f}$	$A_s$ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$q\text{CO}_2$ mmol $\text{CO}_2 \cdot \text{g}^{-1} \cdot 10^8$ (T.P.D.)	Temperatura (°C)
S - 9	2,2	5	4,4	232,2	1,521	230, 432
S - 1	1,2	5	3,3	264,7	1,835	226, 427

Se ha determinado la fórmula molecular de los sólidos con diferente relación molar agente precipitante/suma de cationes, los resultados para la cantidad de hidroxilos y carbonatos son próximos a los valores teóricos.

**Tabla 6-19** Fórmula molecular de los sólidos sintetizados con diferentes relaciones Mg/Al

Exp.	NaOH / $M^{2+}+M^{3+}$	$M_2/M_{3-f}$	Fórmula molecular (Análisis elemental)
S - 9	2,2	4,4	$Mg_{0,80}Al_{0,20}(CO_3)_{0,07}(OH)_{1,40}$
S - 1	1,2	3,3	$Mg_{0,75}Al_{0,25}(CO_3)_{0,15}(OH)_{1,45}$

El análisis termogravimétrico para los dos materiales sintetizados con diferente cantidad de agente precipitante muestra diferencias significativas, figura 6-32. En primer lugar, con el aumento en la cantidad de hidróxido sódico, el intervalo de temperaturas para la eliminación del agua interlamilar se desplaza a valores superiores, desde 190°C hasta 210°C.



**Figura 6-32** Análisis termogravimétrico de una material con relación Mg/Al-i = 5 en función de la relación agente precipitante/suma de cationes

**Tabla 6-20** Intervalos de temperatura de descomposición en función de la relación Mg/Al-f

Intervalo de temperatura °C	% Pérdida de masa	
	NaOH/( $M^{2+}+M^{3+}$ ) = 1,2	NaOH/( $M^{2+}+M^{3+}$ ) = 2,2
25-200	11	14
200-600	27	32

Tal y como se comentó en el análisis termogravimétrico de los materiales con diferente relación Mg/Al aunque los picos de eliminación de carbonatos e hidroxilos se solapan (250-500°C), parece que el primer hombro se relaciona con los carbonatos y el segundo con los hidroxilos. Como en estos materiales existe la misma cantidad de carbonatos y el primer pico es muy similar para los dos materiales con un máximo para la temperatura de 350°C, la

mayor cantidad de hidróxido sódico supone una mayor cantidad de pérdida de masa para temperaturas cercanas a 410°C.

#### 6.1.5 Síntesis de materiales tipo hidrotalcita con diferentes cationes

En la síntesis de materiales tipo hidrotalcita con diferentes cationes se ha realizado la sustitución completa de los iones  $\text{Mg}^{2+}$  por los cationes divalentes:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$  en los experimentos de síntesis S - 10 a S - 21. Además se ha llevado a cabo un experimento de síntesis con la sustitución total de los iones  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Cr}^{3+}$ , S - 22 (tabla 5-6). Las condiciones y resultados de estos experimentos se recogen en la tabla 5-6. Estas síntesis se rigen por la ley de Vegard: *“Toda sustitución isomórfica en una estructura de dos átomos que difieran en su número atómico  $z$  y/o en tamaño, se manifestará en una modificación de la intensidad de las reflexiones, de la posición de las mismas o en ambos fenómenos a la vez”*

Con objeto de determinar si se han sintetizado materiales tipo hidrotalcita se realiza el análisis por difracción de rayos X sobre los sólidos sintetizados y los productos de la calcinación de los mismos a 550°C, figuras 6-33, respectivamente.

Los materiales de composición Co-Al presentan la estructura característica de las hidrotalcitas, siendo el difractograma del sólido calcinado el correspondiente a la mezcla de los óxidos de cobalto y aluminio, ya que sólo a temperaturas superiores a 1000°C se obtiene la espinela de cobalto y aluminio. Los materiales de composición Ni-Al, Zn-Al y Ca-Al muestran los picos característicos de la hidrotalcita acompañados de otras impurezas. En los sólidos Cu-Al, Mn-Al y  $\text{NH}_4^+$ -Al predominan las impurezas con algún pico característico de la hidrotalcita. Los materiales de composición Mg-Cr presentan un difractograma de baja cristalinidad. Los sólidos Fe-Al y Ba-Al no presentan ningún pico característico de la hidrotalcita. A continuación se analizan cada uno de los difractogramas.

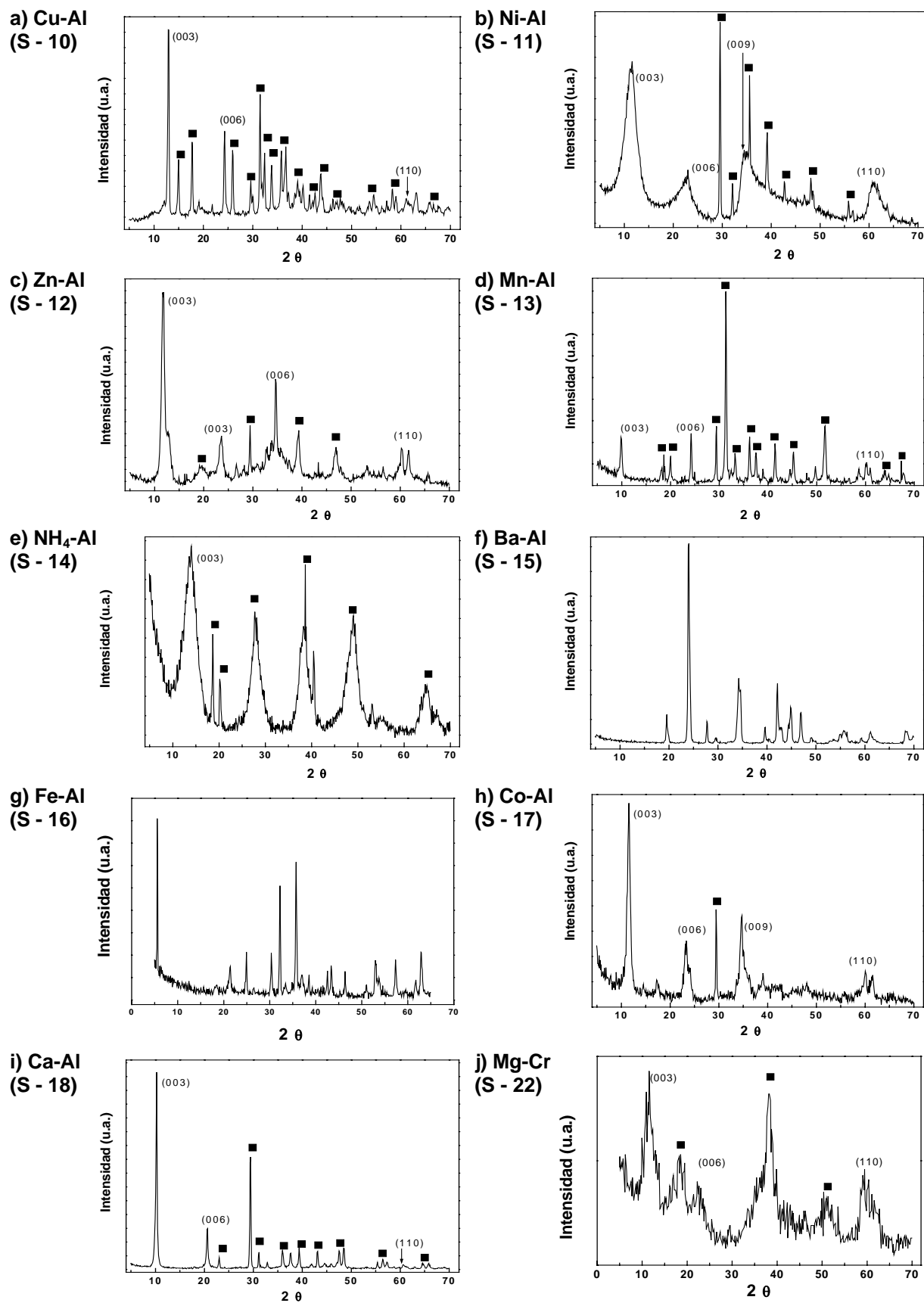
Para obtener materiales tipo hidrotalcita que contengan cobre y no presenten impurezas es necesario realizar solamente una sustitución parcial de los cationes  $\text{Mg}^{2+}$  ya que la sustitución total de magnesio por cobre conduce a materiales con impurezas que se atribuyen a la fase malaquita (hidroxicarbonato de cobre), lo que indica que el catión no puede sustituir a todos los iones  $\text{Mg}^{2+}$ . Por otra parte los octaedros de  $\text{Cu}^{2+}$  presentan el fenómeno de Jahn-Teller, que supone una distorsión de los mismos para formar octaedros achatados. En las síntesis de materiales con cobre descritas en bibliografía se incorporan otros cationes divalentes para estabilizar la estructura como el cobalto, el níquel o el magnesio entre otros. (Kovanda, 2001; Iglesias, 2005). El análisis por difracción de los sólidos Cu-Al muestra los picos característicos del óxido de cobre (II) ya que hasta temperaturas superiores a los 800°C no aparecen los picos de la espinela  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ .

En el análisis de difracción de rayos X para los materiales de composición Zn-Al, en el intervalo  $2\theta$  comprendido entre los ángulos 30 a 40°, aparecen picos correspondientes al óxido de zinc (Padmasri, 2002), aunque el material de relación molar agente activante / (suma de cationes)=2,2 muestra una mayor cristalinidad.

Los materiales Ca-Al siempre presentan espectros de difracción de rayos X con bastantes diferencias respecto a los obtenidos para los sólidos con estructura de hidrotalcita, sin que tenga influencia la cantidad de agente precipitante. En los difractogramas aparecen picos correspondientes al hidróxido de calcio ya que el catión  $\text{Ca}^{2+}$  posee un tamaño muy grande para alojarse en los huecos octaédricos dejados por la configuración de grupos  $\text{OH}^-$ .

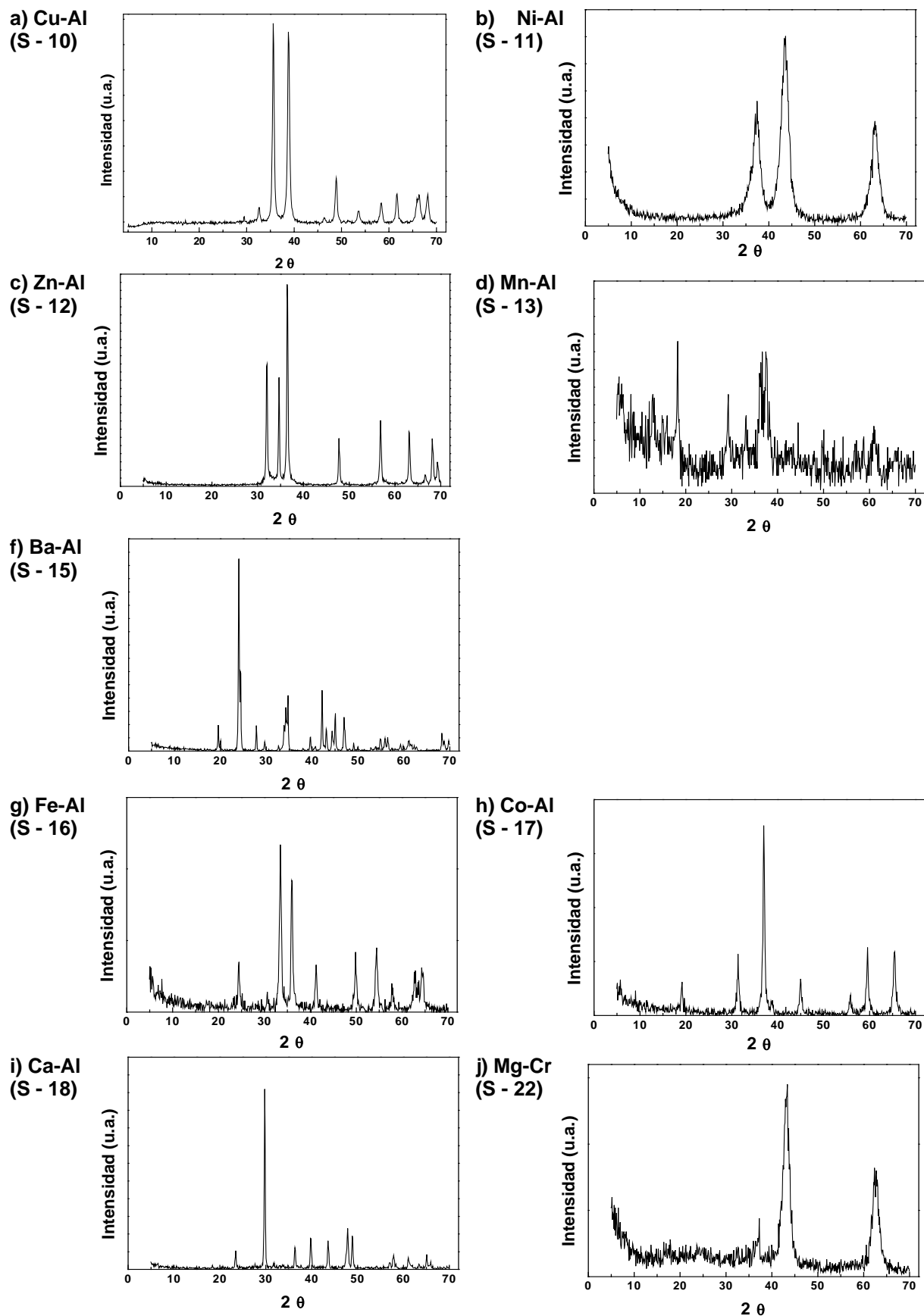
El análisis de difracción de rayos X de los sólidos de composición Ba-Al, presenta los picos correspondientes al hidróxido de bario, ya que se observa la gran similitud de los difractogramas de los materiales de composición Ba-Al con o sin calcinar. La síntesis de

materiales de composición Fe-Al a partir de los nitratos correspondientes no origina una precipitación adecuada por lo que se utilizó sulfato de hierro. Sin embargo no se obtiene un material tipo hidrotalcita ya que el difractograma del sólido presenta los picos correspondientes al óxido de hierro.



**Figura 6-33** Análisis de difracción de rayos X de los sólidos a) Cu-Al b) Ni-Al, c) Zn-Al d) Mn-Al e) NH<sub>4</sub>-Al f) Ba-Al, g) Fe-Al h) Co-Al i) Ca-Al, j) Mg-Cr, impurezas (■)





**Figura 6-34** Análisis de difracción de rayos X de los sólidos a) Cu-Al b) Ni-Al, c) Zn-Al d) Mn-Al f) Ba-Al, g) Fe-Al h) Co-Al i) Ca-Al, j) Mg-Cr

En el análisis por difracción de rayos X de los sólidos de composición Mn-Al y NH<sub>4</sub>-Al, ninguno de los dos casos se presenta la estructura de la hidrotalcita. La incorporación de cationes Mn<sup>2+</sup> en la estructura del sólido supone una gran distorsión en la estructura de la hidrotalcita, que presenta picos característicos de la misma pero de baja intensidad (Li, 2004).

Los difractogramas de los sólidos de composición Mg-Cr, muestran que se obtienen materiales con estructura hidrotalcita de baja cristalinidad, que se ve mejorada tras su calcinación para obtener la espinela de magnesio y cromo (Padmasri, 2002). Dada su baja cristalinidad no es posible realizar un estudio de los parámetros a y c.

El espectro de infrarrojo de los materiales sintetizados con diferentes cationes se muestra en la figura 6-35. En ellos destacan las siguientes bandas: ~ 3400 y 1640 cm<sup>-1</sup> asociada al agua interlaminar y de cristalización de los sólidos y a los grupos OH<sup>-</sup> presentes en las láminas, ~ 3000 y 1640 cm<sup>-1</sup> debida al enlace por puentes de hidrógeno entre el agua interlaminar y los carbonatos, ~ 1383 cm<sup>-1</sup> banda característica del anión nitrato, ~ 1450 y 880 cm<sup>-1</sup> relacionadas con los grupos carbonatos, ~ 1090, 923 y 772 cm<sup>-1</sup> para el enlace Al-OH, la zona de bajas vibraciones es características de los octaedros que forman las láminas. En todos los sólidos se observan nuevas bandas relacionadas con los enlaces M-OH de cada elemento, en la tabla 6-21 se resumen las bandas típicas de cada catión.

**Tabla 6-21** Bandas características asociadas a los enlaces M-OH para cada catión

Cationes (M)	Bandas M-OH
Cu <sup>2+</sup>	3324, 1099, 879, 820, 507
Ni <sup>2+</sup>	650, 560
Zn <sup>2+</sup>	619, 430,
Mn <sup>2+</sup>	864, 725, 644, 524, 420
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	750, 625, 490
Ba <sup>2+</sup>	856, 694
Fe <sup>2+</sup>	3214, 1136, 862, 484
Co <sup>2+</sup>	968, 780, 609, 563
Ca <sup>2+</sup>	3676, 874, 730, 713, 654, 588, 538, 420
Cr <sup>3+</sup>	3700, 869, 580

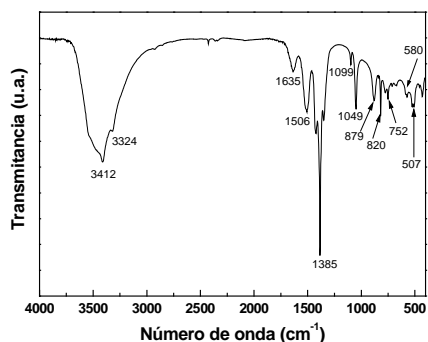
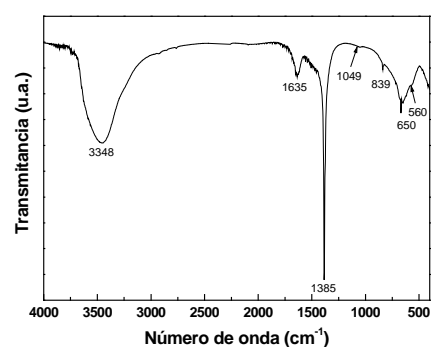
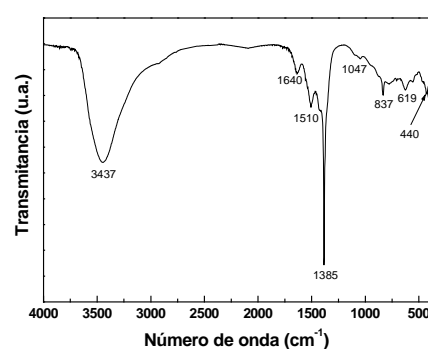
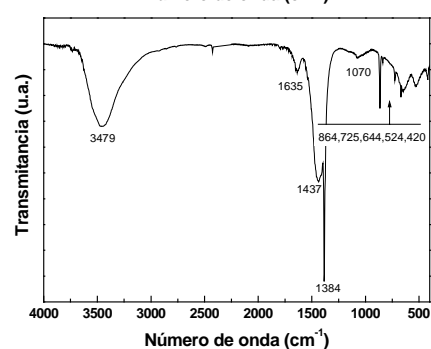
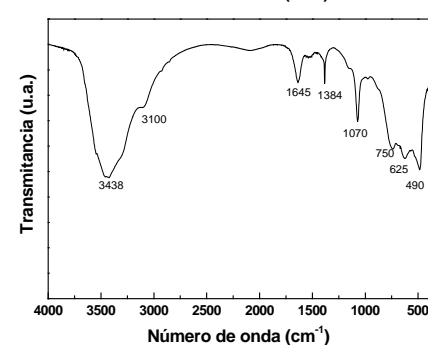
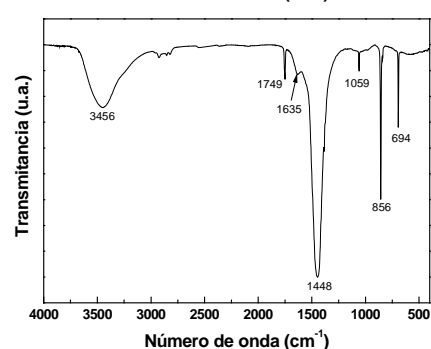
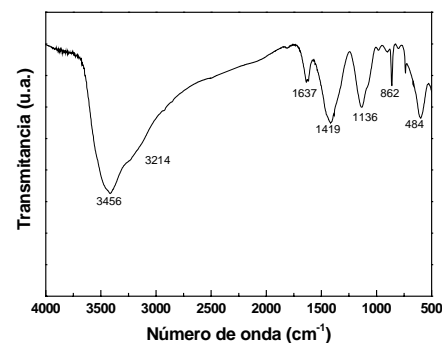
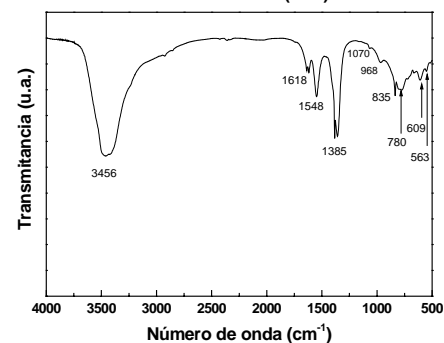
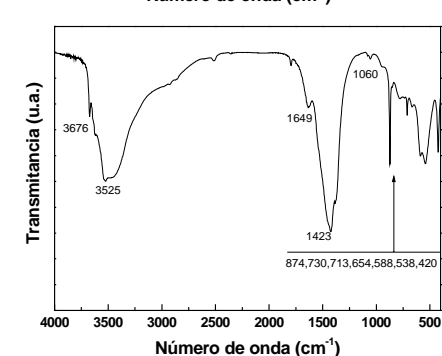
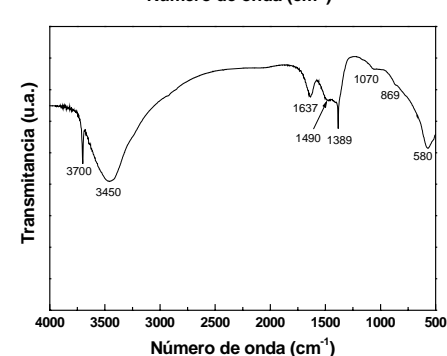
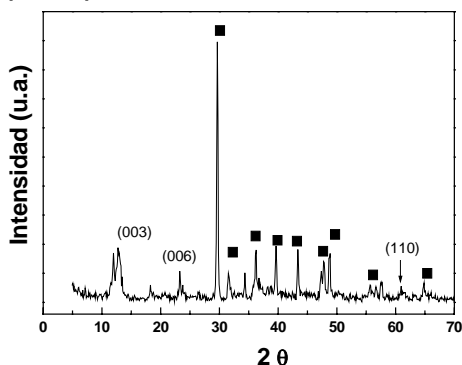
a) Cu-Al  
(S - 10)b) Ni-Al  
(S - 11)c) Zn-Al  
(S - 12)d) Mn-Al  
(S - 13)e)  $\text{NH}_4$ -Al  
(S - 14)f) Ba-Al  
(S - 15)g) Fe-Al  
(S - 16)h) Co-Al  
(S - 17)i) Ca-Al  
(S - 18)j) Mg-Cr  
(S - 22)

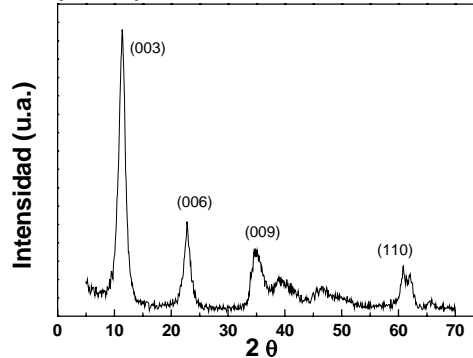
Figura 6-35 Espectro de infrarrojo de los sólidos a) Cu-Al b) Ni-Al, c) Zn-Al d) Mn-Al e)  $\text{NH}_4$ -Al f) Ba-Al, g) Fe-Al h) Co-Al i) Ca-Al, j) Mg-Cr

A partir de los resultados del análisis de difracción de rayos X e infrarrojo se concluye que sólo los materiales de composición Co-Al tienen estructura de hidrotalcita. Algunos materiales como los de composición Ni-Al, Zn-Al y Ca-Al tienen estructura laminar pero con impurezas, con estos cationes se intenta una nueva síntesis cambiando la relación agente precipitante/suma de cationes = 1,2 hasta una relación agente precipitante/suma de cationes = 2,2, tabla 5-6 (experimentos S - 19 a S - 21). En la figura 6-36 se muestra el análisis de difracción de rayos X para estos sólidos.

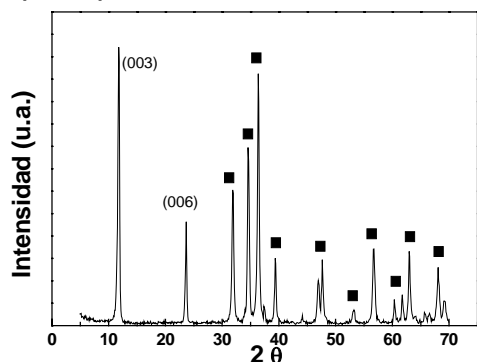
a) Ca-Al (S - 19)



b) Ni-Al(S - 20)



c) Zn-Al (S - 21)



**Figura 6-36** Análisis de difracción de rayos X de los sólidos a) Ca-Al, b) Ni-Al y c) Zn-Al

Los resultados para los sólidos con la relación agente activante/suma de cationes = 2,2 son dispares. En el caso del material de composición Ca-Al disminuye la intensidad de los picos relacionados con la hidrotalcita. Los sólidos Ni-Al presentan una estructura de la hidrotalcita sin impurezas y los materiales de composición Zn-Al mejoran la estructura cristalina del sólido pero presentan importantes impurezas de hidróxido de zinc. Los parámetros cristalográficos de los planos d(003) y d(110) de los materiales sintetizados con estructura de hidrotalcita: Ni-Al y Co-Al se muestran en la tabla 6-22.

**Tabla 6-22** Parámetros cristalográficos de los materiales sintetizados para los planos (003) y (110)

Cationes	Exp.	M <sub>2</sub> /M <sub>3</sub> -i	M <sub>2</sub> /M <sub>3</sub> -f	2θ (003)	d <sub>003</sub> Å	e Å*	c** Å	2θ (110)	d <sub>110</sub> Å	a*** Å
Mg-Al	S - 1	5.0	3,3	11,50	7,7	2,9	23,1	60,71	1,5	3,0
Ni-Al	S - 20	5.0	3,6	11,73	7,5	2,7	22,5	61,77	1,5	3,0
Co-Al	S - 17	5.0	5,1	11,35	7,8	3,0	23,4	60,04	1,5	3,0

\*El ancho de la capa de brucita se considera 4,77 Å.

\*\*c=3·d<sub>003</sub>

\*\*\*a=2·d<sub>110</sub>

No se observan diferencias apreciables en cuanto a los valores de los parámetros cristalográficos con los sólidos de composición Ni-Al, Co-Al y Mg-Al, aunque los radios iónicos de los primeros son superiores al del magnesio (0,72, 0,74 y 0,65 respectivamente).

Los valores para la formula molecular de los dos sólidos coinciden con los valores teóricos;  $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2(CO_3)_{x/2}] \cdot nH_2O$ , excepto para la cantidad de grupos carbonato en el sólido Co-Al.

**Tabla 6-23** Propiedades físico-químicas de los materiales Ni-Al y Co-Al

Cationes	Experimento	Relación $M^{2+}/M^{3+}$ inicial	Relación $M^{2+}/M^{3+}$ final (F.R.X.)	$A_s$ $m^2 \cdot g^{-1}$	Fórmula molecular (Análisis elemental)
Ni-Al	S - 20	5	3,6	260,8	$Mg_{0,78}Al_{0,22}(CO_3)_{0,12}(OH)_{1,93}$
Co-Al	S - 17	5	5,1	124,4	$Mg_{0,83}Al_{0,17}(CO_3)_{0,20}(OH)_{1,50}$

A continuación se analizaron las propiedades de todos los sólidos sintetizados con diferentes cationes, en primer lugar se realizó el análisis termogravimétrico de los mismos. El análisis termogravimétrico de los materiales sintetizados con diferentes cationes muestra una gran diversidad en cuanto a las temperaturas de descomposición del agua y los grupos carbonatos e hidroxilos.

En el análisis termogravimétrico para los materiales que contienen Cu-Al se aprecia un pico de poca importancia relacionado con el agua de cristalización a 60°C (2%), mientras que existe un 30% de pérdida de masa con un máximo a 215°C asociado a la descomposición simultánea de los carbonatos e hidroxilos de la estructura (Kovanda, 2001).. La principal característica de la descomposición térmica de estos materiales es que los máximos de temperatura de descomposición se desplazan a valores inferiores respecto a los materiales tipo hidrotalcita de composición Mg-Al, ya que la estructura octaédrica de los materiales Cu-Al es menos estable (Chmierz, 2002).

Los materiales tipo hidrotalcita Ni-Al presentan un análisis termogravimétrico muy similar a sus análogos de Mg-Al, con dos intervalos de descomposición bien diferenciados: 25-200°C (12%), pérdida de agua de cristalización e interlaminar y en el intervalo 200-500°C se produce la descomposición endotérmica simultánea de hidroxilos y carbonatos (21%). En los sólidos de composición Zn-Al se distinguen dos zonas diferenciadas de descomposición térmica: hasta 200°C (8%), pérdida de agua interlaminar y de cristalización que parece asociada a su vez con una descomposición parcial de los carbonatos e hidroxilos que se completaría para temperaturas hasta de 700°C (7%), presentando unos máximos que se corresponden con las temperaturas de 170 y 270°C. Es significativa la disminución de las temperaturas de descomposición respecto a los materiales de composición Mg-Al.

En el análisis termogravimétrico de los sólidos Mn-Al se distinguen numerosos máximos a las temperaturas de 62, 187, 280, 310, 350 y 415°C. Se pueden distinguir dos zonas: la primera hasta una temperatura de 100°C (2%) y la segunda hasta los 700°C (30%), (Kovanda, 2003). En los sólidos de composición  $NH_4$ -Al se distingue una zona clara de descomposición de agua de cristalización hasta los 150°C (7%) con un máximo a 57°C, y otra zona hasta los 500°C (20%) con máximos a 240 y 350°C.

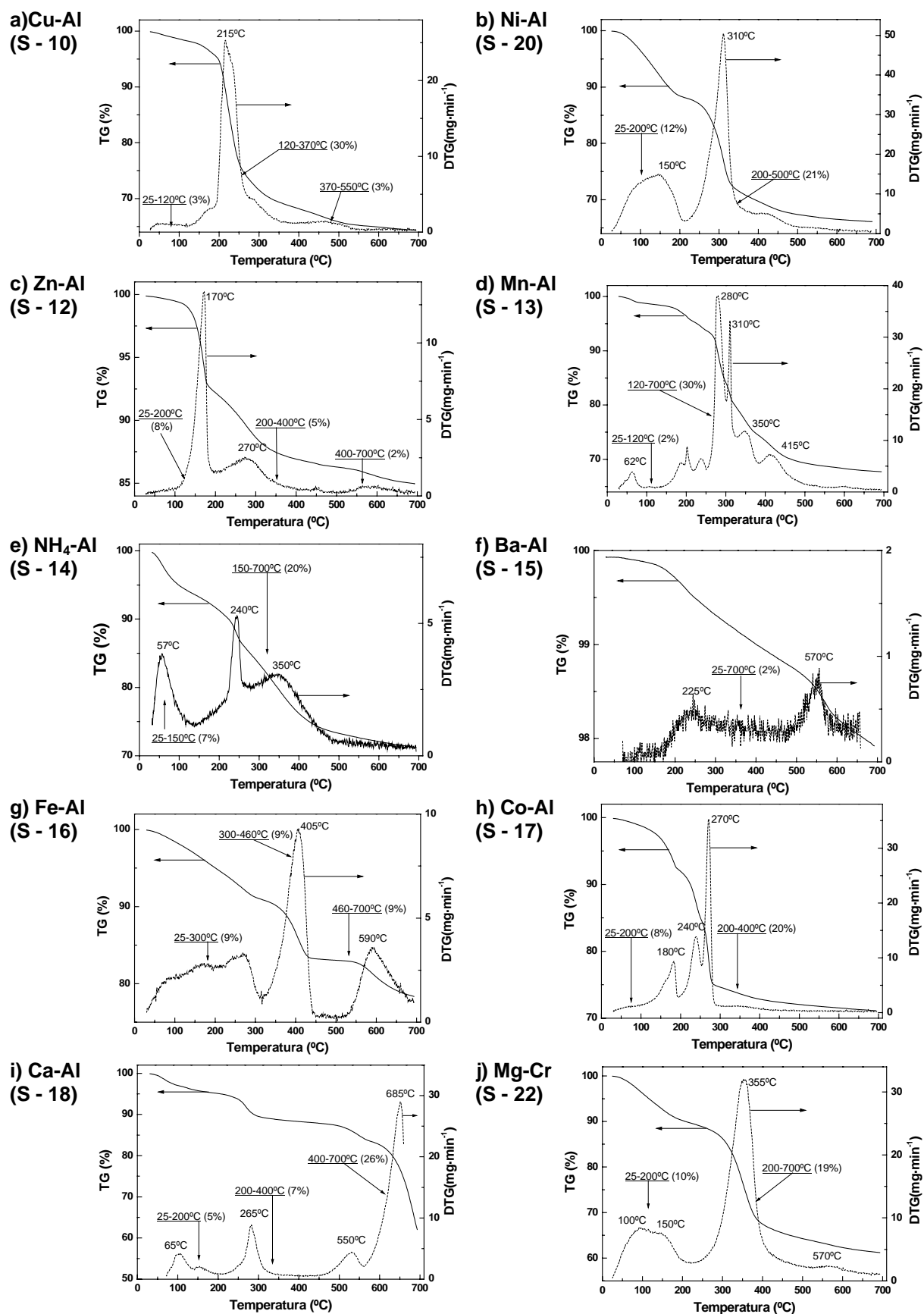
El análisis termogravimétricos de los materiales Ba-Al indica que sólo existe una pequeña descomposición térmica asociada a las temperaturas de 225 y 570°C (2%). En los materiales que contienen Fe-Al se distinguen tres intervalos de descomposición diferenciados como en el resto de los materiales a las temperaturas de, el primero hasta 300°C supone la pérdida de agua (9%), con máximos de temperatura a 79, 177 y 278. En el intervalo de temperaturas

400-700°C (12%) se eliminan los aniones del sólido, con máximos a 405 y 590°C, tal y como se muestra en el análisis termogravimétrico (Ferreira, 2004).

Los materiales tipo hidrotalcita Co-Al presentan un análisis termogravimétrico con tres máximos de temperatura: 180, 240 y 270°C, apreciándose una disminución para las temperaturas de descomposición respecto a los materiales tipo hidrotalcita Mg-Al. La pérdida del agua interlaminar y de cristalización se produce hasta una temperatura de 200°C (5%). En el intervalo de temperaturas 200 a 400°C se produce la eliminación simultánea de los carbonatos e hidroxilos de la estructura (20%).

En el análisis termogravimétrico de los sólidos que contienen Ca-Al se distinguen las siguientes zonas,: un máximo a 65°C que se corresponde con la pérdida del agua de cristalización e interlaminar (5%) y otros máximos que aparecen a 265, 550 y 685°C, relacionados con la eliminación de los carbonatos y los hidroxilos (33%). Las temperaturas de descomposición se desplazan a temperaturas elevadas por encima de los 600°C.

El análisis termogravimétrico de los sólidos que contienen Mg-Cr presenta unos máximos a 100, 150, 355 y 570°C. La pérdida del agua se produce hasta una temperatura de 200°C (10%). La descomposición de los carbonatos e hidroxilos se solapa en el intervalo de temperaturas entre 200 y 700°C (29%), (Rives, 1998).



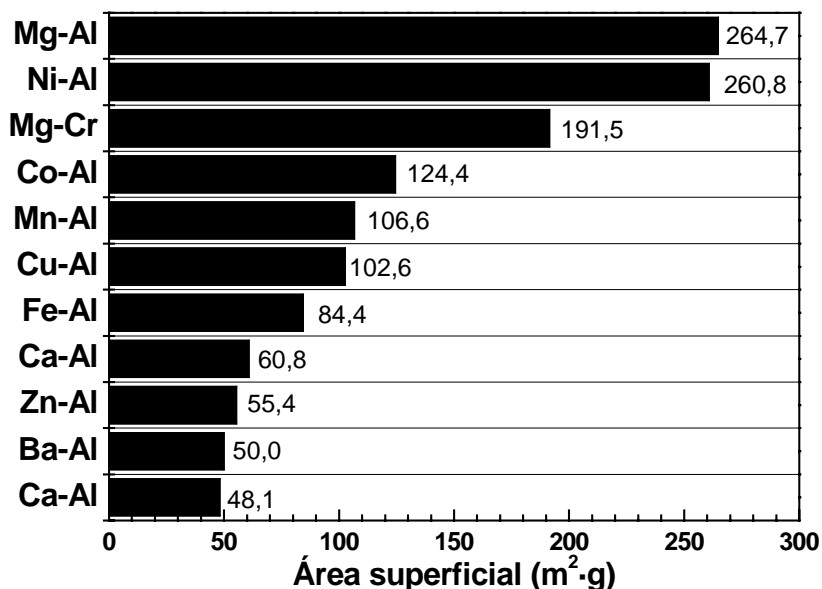
**Figura 6-37** Análisis termogravimétrico de los sólidos a) Cu-Al b) Ni-Al, c) Zn-Al d) Mn-Al e) NH<sub>4</sub>-Al f) Ba-Al, g) Fe-Al h) Co-Al i) Ca-Al, j) Mg-Cr

Se determinaron para los materiales sintetizados la relación catión divalente/catión trivalente ( $M_2/M_3$ -f) mediante la técnica de fluorescencia de rayos X y el área superficial mediante la aplicación del método B.E.T. a las isotermas de adsorción de nitrógeno a 77K, los resultados se muestran en la tabla 6-24. Kulkarni, 2002 ha estudiado los valores para el área superficial de algunos sólidos que siguen el orden  $BaO \cong CuO > Co_3O_4 > ZnO > Mn_2O_3 > CaO > Fe_2O_3 > Cr_2O_3 > MgO > NiO$  desde  $1-43 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  con valores muy bajos excepto para el óxido de aluminio  $A_s=180 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  (Kulkarni, 2002).

**Tabla 6-24** Propiedades físico-químicas de los materiales sintetizados con diferentes cationes

Cationes	Exp.	$M_2/M_3$ -i	$M_2/M_3$ -i	$A_s$ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
Mg-Al	S - 1	5	3,3	265
Cu-Al	S - 10	5	4,2	103
Ni-Al	S - 20	5	3,6	261
Zn-Al	S - 21	5	5,3	55,4
Mn-Al	S - 13	5	4,3	107
Ba-Al	S - 15	5	68	50,0
Fe-Al	S - 16	5	1	84,4
Co-Al	S - 17	5	5,1	124
Ca-Al	S - 19	5	2,5	60,8
Mg-Cr	S - 22	5	2,2	191

En la figura 6-38 se observa el orden creciente para el valor del área superficial.

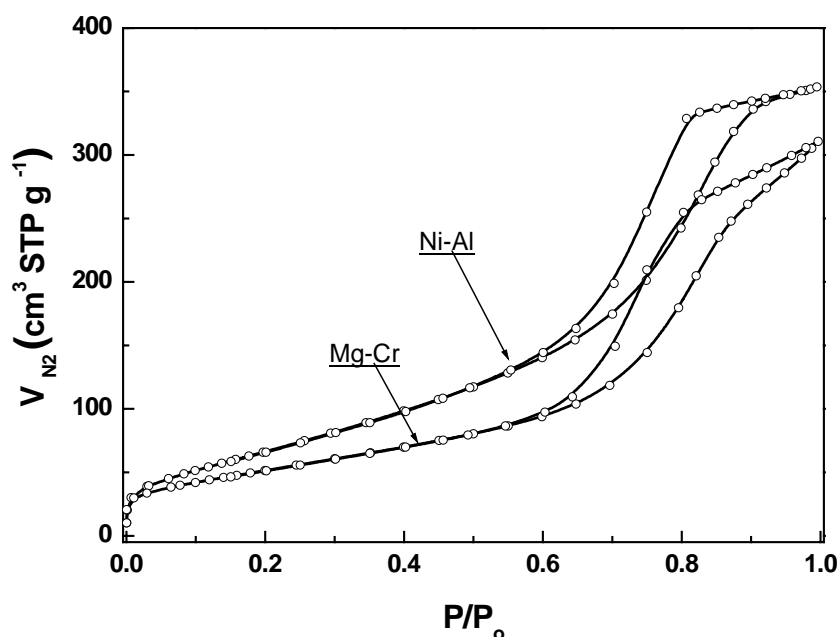


**Figura 6-38** Valores para el área superficial de los sólidos con diferentes cationes

Los materiales sintetizados que poseen estructura tipo hidrotalcita son los que poseen valores para el área superficial más elevados: Mg-Al (265) > Ni-Al (261) > Co – Al (124). Los sólidos que forman el hidróxido preferentemente son los que poseen menores valores para el área superficial: Ba-Al (50) < Ca-Al (61) < Fe-Al (84), mientras que los demás obtienen valores intermedios. El material tipo hidrotalcita Ni-Al presenta un valor para el área

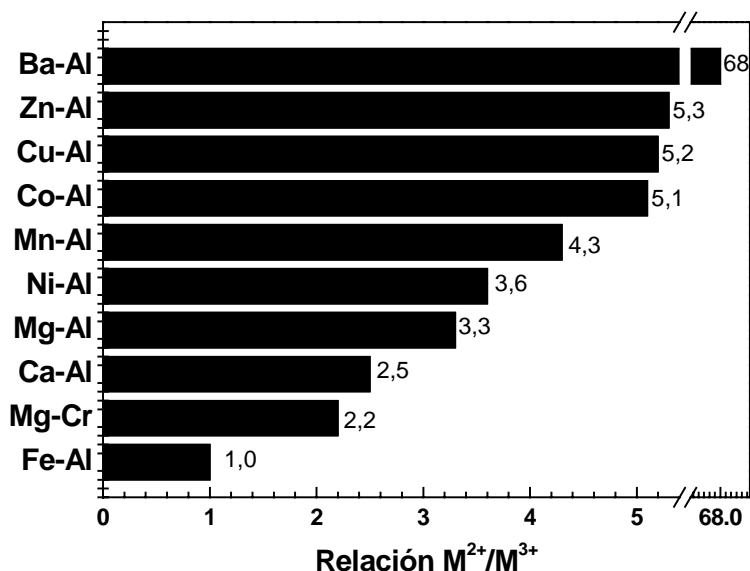


superficial más elevado respecto a otros materiales tipo hidrotalcita debido a que posee una isoterma tipo IV diferente al resto de materiales, esta isoterma es característica de materiales mesoporosos; esto mismo sucede con el sólido de composición Mg-Cr, figura 6-39.



**Figura 6-39** Isotherma de adsorción de  $N_2$  a 77 para un material derivado de la hidrotalcita Ni-Al y Mg-Cr calcinados a  $550^\circ\text{C}$

El orden creciente para la relación  $M_2/M_3$ -f en los sólidos con diferentes cationes se muestra en la figura 6-40.



**Figura 6-40** Valores para la relación  $M_2/M_3$ -f en los sólidos con diferentes cationes

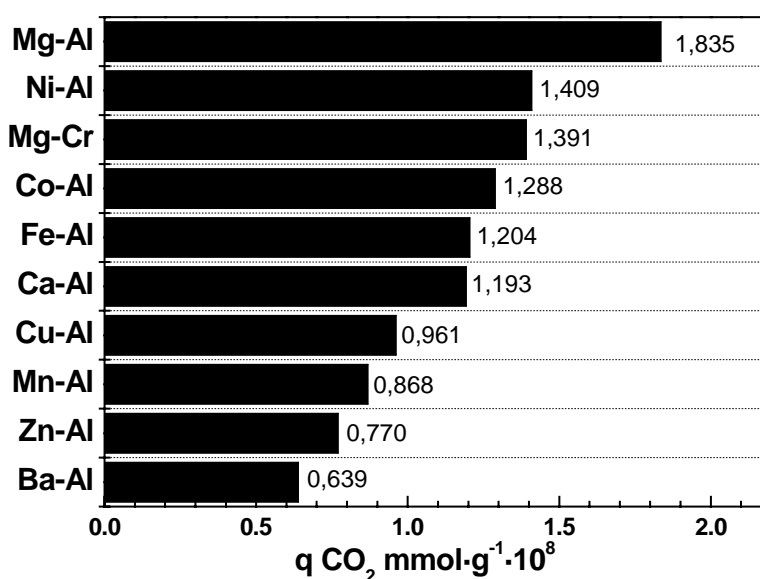
Se ha determinado el número y fortaleza de los centros básicos de estos sólidos mediante la desorción térmica programada de  $\text{CO}_2$ , cuyos resultados se muestran en la figura 6-42. El número de centros básicos obtenidos a partir de la desorción térmica programada de  $\text{CO}_2$  ha sido estudiada por Kulkarni, 2002 y sigue el orden siguiente:  $\text{BaO} > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{ZnO} > \text{Mn}_2\text{O}_3 >$

$\text{CaO} > \text{NiO} \cong \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Co}_3\text{O}_4 > \text{CuO} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{MgO}$  con valores desde 0,7 hasta 8,9  $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ . Este orden es el mismo que para los sólidos sintetizados con diferentes cationes excepto para los materiales Ni-Al, Mg-Cr y Co-Al que presentan valores superiores a los óxidos que podrían estar relacionadas con la estructura tipo hidrotalcita de estos últimos.

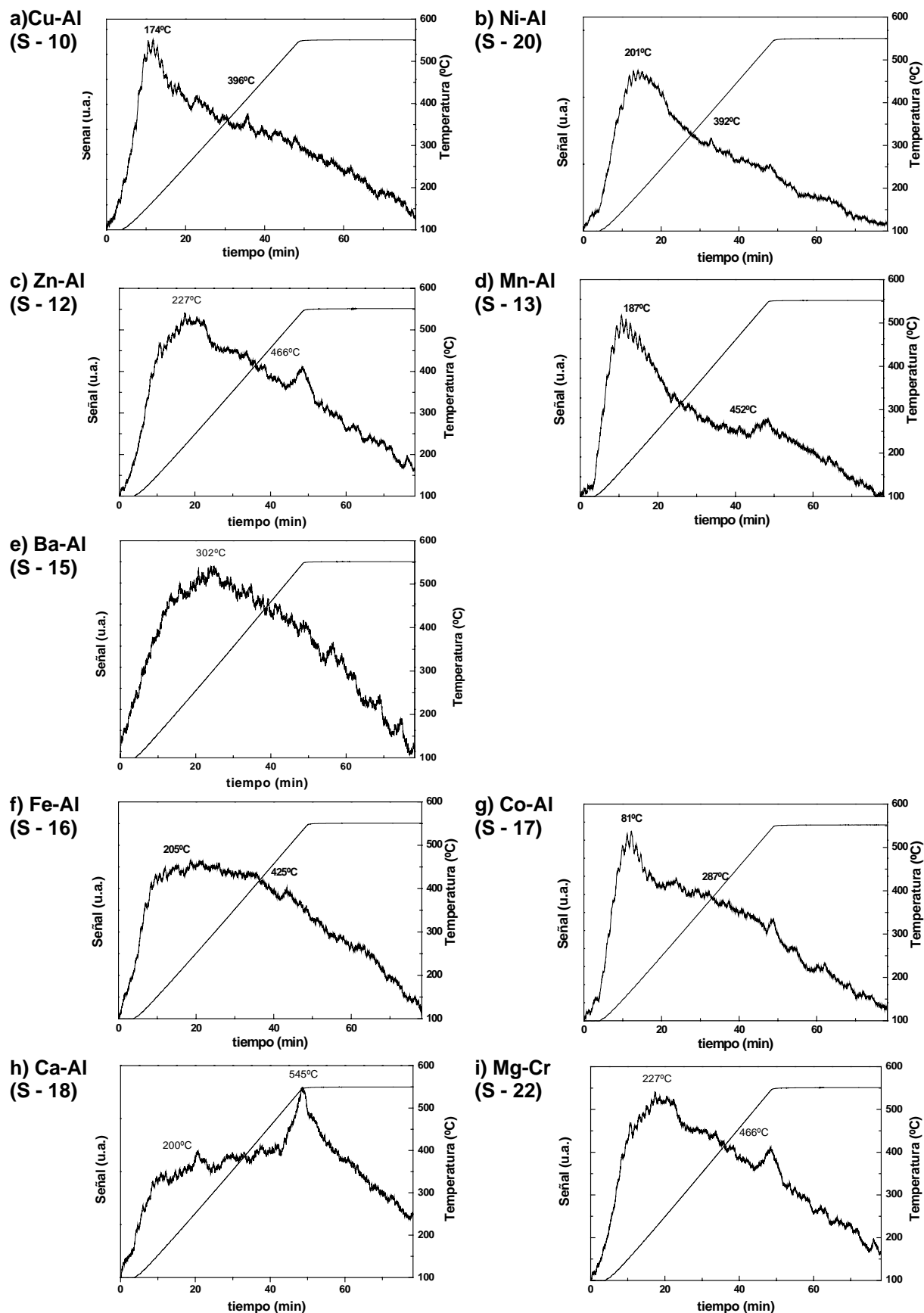
Los materiales tipo hidrotalcita Ni-Al y Co-Al presentan la curva típica de desorción de estos materiales a temperaturas de calcinación superiores a 450°C, dos tipos de centros de basicidad baja ( $T_1$ ) y media ( $T_2$ ) asociadas a las temperaturas de desorción 201 ( $T_1$ ) y 392°C ( $T_2$ ) para el sólido Ni-Al, 81 ( $T_1$ ) y 287 °C ( $T_2$ ) para Co-Al. Tal y como se observa en los resultados de la tabla 6-25 y la figura 6-41, el orden creciente de basicidad a partir de la desorción térmica programada de  $\text{CO}_2$  es el siguiente: Ba-Al > Zn-Al > Mn-Al > Cu-Al > Ca-Al > Fe-Al > Co-Al > Mg-Cr > Ni-Al > Mg-Al.

**Tabla 6-25** Cantidad de  $\text{CO}_2$  adsorbida sobre los sólidos sintetizados con diferentes cationes calcinados a 550°C

Cationes	Exp.	$q\text{CO}_2 \text{ mmol CO}_2\cdot\text{g}^{-1}\cdot 10^8$ (T.P.D.)	Temperatura (°C)
Mg-Al	S - 1	1,835	226, 427
Cu-Al	S - 10	0,961	174, 396
Ni-Al	S - 20	1,409	201, 392
Zn-Al	S - 21	0,770	430
Mn-Al	S - 13	0,868	187, 452
Ba-Al	S - 15	0,639	302
Fe-Al	S - 16	1,204	205, 425
Co-Al	S - 17	1,288	81, 207
Ca-Al	S - 19	1,193	200, 545
Mg-Cr	S - 22	1,391	227, 466



**Figura 6-41** Valores obtenidos para la desorción de  $\text{CO}_2$  en sólidos con diferentes cationes



**Figura 6-42** Análisis de desorción térmica programada de CO<sub>2</sub> de los sólidos a) Cu-Al b) Ni-Al, c) Zn-Al d) Mn-Al, e) Ba-Al, f) Fe-Al f) Co-Al h) Ca-Al, i) Mg-Cr

## 6.2 Tratamiento térmico de materiales tipo hidrotalcita

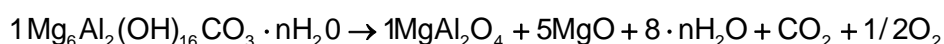
En este apartado se ha estudiado el efecto del tratamiento térmico sobre las propiedades y naturaleza de los compuestos formados, con miras a obtener la temperatura de calcinación adecuada de los mismos. Los materiales tipo hidrotalcita son importantes precursores de diferentes mezclas de óxidos de gran interés en catálisis debido a sus propiedades como sólidos básicos y a la buena dispersión catiónica del material final. Es por ello primordial, determinar la temperatura de calcinación óptima de estos materiales, para la que se obtienen las mejores propiedades catalíticas y físicoquímicas de los mismos.

Se ha realizado un estudio en detalle de las propiedades de todos los materiales tipo hidrotalcita sintetizados (Mg-Al, Ni-Al y Co-Al) en función de la temperatura de calcinación de los mismos.

### 6.2.1 Materiales tipo hidrotalcita Mg-Al

A partir de los resultados para el análisis termogravimétrico de estos sólidos (apartado 6.1.1.) se han identificado tres zonas de descomposición: la primera en el intervalo entre temperatura ambiente y 120°C en la que se elimina el agua de cristalización, desde 120°C a 200°C se descompone el agua interlaminar y finalmente el intervalo entre 200 y 600°C donde se eliminan los grupos carbonato e hidroxilos.

La reacción global de descomposición de las hidrotalcitas:



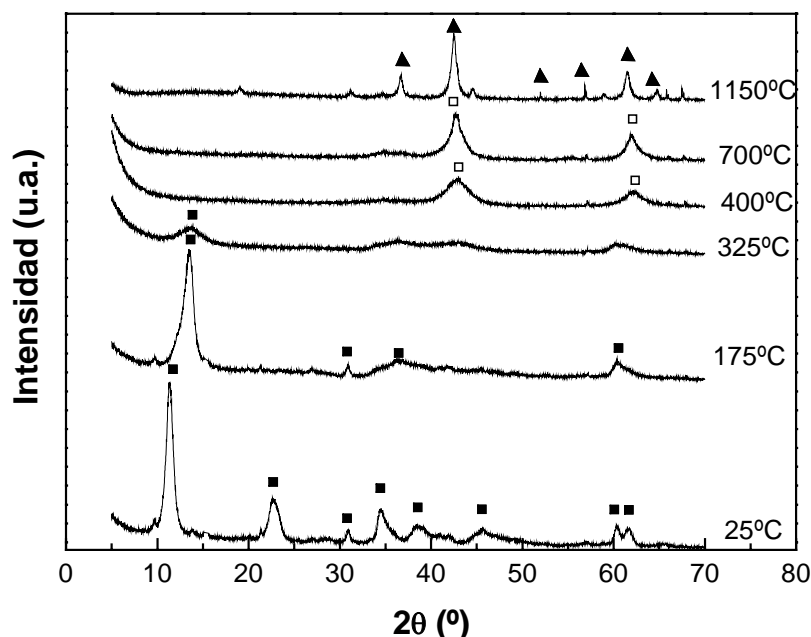
Los intervalos de descomposición para estos sólidos se muestran en la tabla 6-26.

**Tabla 6-26** Intervalos de descomposición para una hidrotalcita

Intervalo de temperatura °C	Compuesto
25-120	H <sub>2</sub> O de cristalización
120-200	H <sub>2</sub> O interlaminar
200-400	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , OH <sup>-</sup>
400-550	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , OH <sup>-</sup>

Con el fin de profundizar en el comportamiento de estos materiales por efecto de la temperatura se realizó un análisis de difracción de rayos X de alta temperatura, desde temperatura ambiente hasta 1200°C para un material tipo hidrotalcita de relación Mg/Al=5, cuyos resultados se muestran en la figura 6-43.

En el intervalo de temperaturas entre 25 y 175°C se observa un desplazamiento del ángulo para el plano (003) hacia la derecha, lo que supone una disminución del espacio interlaminar como consecuencia de la eliminación del agua interlaminar, como se detalla en la tabla 6-27. Además el pico correspondiente al plano (003) se hace más ancho conforme aumenta la temperatura, lo que supone un incremento del desorden en la estructura laminar del sólido. Este desplazamiento del pico se puede relacionar con dos etapas de descomposición: en la primera se elimina el agua de cristalización y el espaciado interlaminar disminuye desde 7,75 hasta 7,37 Å, en la segunda etapa (150-325°C) se produce la eliminación del agua interlaminar y de parte de los hidroxilos y carbonatos, el espaciado disminuye desde 6,55 a 6,48 Å. Este desorden aumenta hasta los 325°C, debido a la eliminación de parte de los carbonatos e hidroxilos estructurales del sólido.



**Figura 6-43** Espectros de difracción de rayos X a diferentes temperaturas de la hidrotalcita Mg-Al (■) hidrotalcita (□) óxido mixto de magnesio y aluminio y (▲) espinela de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$

A los 400°C se produce un colapso en la estructura laminar del sólido, se forman fases metaestables, generalmente poco cristalinas, sólo presenta unos picos anchos característicos del  $\text{MgO}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , desapareciendo los picos característicos de la hidrotalcita. Conforme aumenta la temperatura se forma un material más cristalino mezcla de óxidos con picos estrechos y de gran intensidad. Todos los autores coinciden en el hecho de que todos los óxidos mixtos presentan estructuras mixtas desordenadas, y contienen un exceso de cationes divalentes en comparación a las cantidades presentes en las espínelas estequiométricas (Roelofs, 2001)

Es a partir de los 900°C cuando se observa un difractograma diferente característico de la espinela de magnesio y aluminio,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , tal y como se muestra en la figura 6-43 para una temperatura de 1150°C.

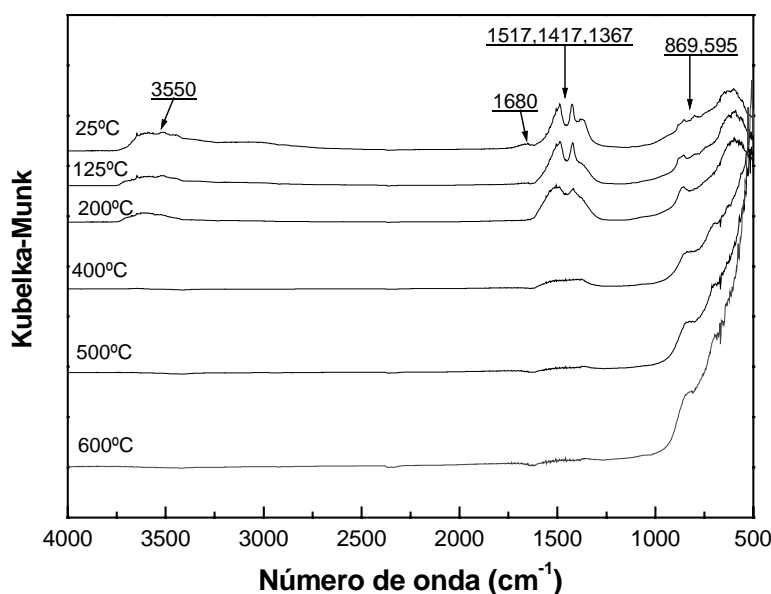
En la tabla 6-27 se detalla el valor para el desplazamiento del plano (003) y del espaciado interlaminar calculado a partir del mismo ( $e$ ) con la temperatura, por el contrario no se observan variaciones en el valor para el parámetro  $a$ , representativo de la distancia entre cationes en una lámina, obteniéndose un valor para todas las temperaturas hasta 325°C, igual a 3Å. A valores superiores de esa temperatura el material no presenta estructura de hidrotalcita por lo que no es posible calcular los parámetros  $a$  y  $c$ .

**Tabla 6-27** Parámetros cristalográficos del plano (003) y (110) para diferentes temperaturas en la hidrotalcita Mg-Al

Temperatura °C	Ángulo $2\theta$ ° (003)	$d_{003}$ Å	$c$ Å	$e$ Å	$a$ Å
25	11,4	7,75	23,2	2,98	3,06
50	11,4	7,74	23,2	2,97	3,07
75	11,4	7,76	23,3	2,99	3,06
100	11,7	7,58	22,7	2,81	3,07
125	11,7	7,54	22,6	2,77	3,07

Temperatura °C	Ángulo $2\theta^\circ$ (003)	$d_{003}$ Å	c Å	e Å	a Å
25	11,4	7,75	23,2	2,98	3,06
50	11,4	7,74	23,2	2,97	3,07
75	11,4	7,76	23,3	2,99	3,06
100	11,7	7,58	22,7	2,81	3,07
150	12,0	7,37	22,1	2,60	3,06
175	13,5	6,55	19,7	1,78	3,06
200	13,5	6,55	19,6	1,78	3,08
225	13,6	6,51	19,5	1,74	3,07
250	13,5	6,53	19,6	1,76	3,08
275	13,6	6,49	19,5	1,72	3,08
300	13,6	6,48	19,4	1,71	3,08
325	13,6	6,48	19,4	1,71	3,08

El análisis por espectroscopía infrarroja con variación de la temperatura, permite la comprobación de los intervalos de transición térmica observados en el análisis termogravimétrico. En el material de partida (temperatura de 25°C) se observan los picos más característicos de estos materiales: dos bandas a 3550 y 1680  $\text{cm}^{-1}$  relacionados con el enlace OH<sup>-</sup> y los puentes de hidrógeno y otros a 1517, 1417 y 1367  $\text{cm}^{-1}$  que se corresponden con la presencia de carbonatos en los materiales. El estudio de los picos característicos de los enlaces Mg-OH y Al-OH que aparecen a valores inferiores a 1000  $\text{cm}^{-1}$  presenta dos bandas a 869 y 596  $\text{cm}^{-1}$ . En el intervalo de temperaturas entre 25 y 400°C se elimina el agua y los hidroxilos laminares completamente. Los carbonatos se mantienen hasta una temperatura de 500°C. Las bandas que aparecen a números de onda inferiores a 1000  $\text{cm}^{-1}$  se hacen más importantes conforme aumenta la temperatura ya que el porcentaje en óxidos de la muestra aumenta. Con esta técnica se confirman las observaciones realizadas con el análisis termogravimétrico tales como la eliminación conjunta de los carbonatos e hidroxilos.

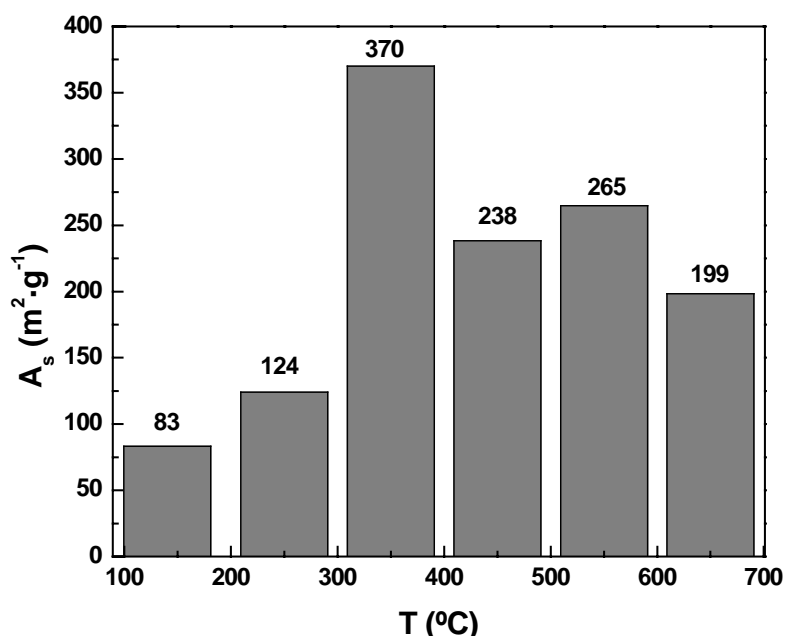


**Figura 6-44** Espectro infrarrojo de un material tipo hidrotalcita  $M_2/M_3-f=3,3$  en función de la temperatura

El proceso de calcinación es fundamental en el estudio del área superficial de los materiales derivados de la hidrotalcita. Los materiales presentan menores áreas superficiales antes de la calcinación, lo que demuestra las ventajas que supone la calcinación de los materiales tipo hidrotalcita.

El proceso de calcinación conlleva la eliminación de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  con la consiguiente formación de rugosidades, lo que supone un aumento del área superficial específica hasta los  $350^\circ\text{C}$  (tabla 6-28), temperatura para la se obtiene un máximo del área ( $370 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) y que se corresponde con la formación de un sólido amorfo (pérdida de hidroxilos y carbonatos), como muestra la figura 6-45, en la que se muestra la evolución del área superficial con la temperatura.

A partir de los  $350^\circ\text{C}$  se observa una disminución del área superficial de los sólidos debido a la cristalización de especies bien definidas: la espinela de magnesio y aluminio y óxido de magnesio (Rives, 2002).



**Figura 6-45** Áreas superficiales de los materiales tipo hidrotalcita en función de la temperatura de calcinación.

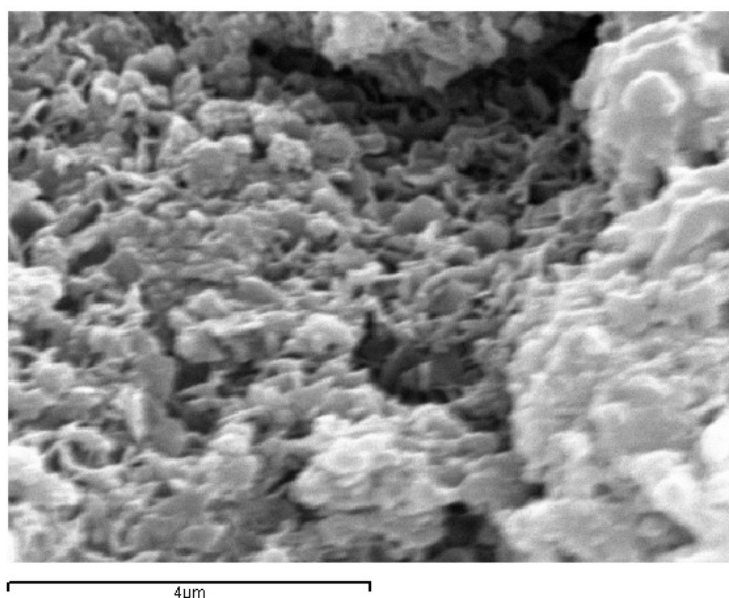
**Tabla 6-28** Parámetros experimentales de la aplicación del modelo B.E.T. sobre los materiales tipo hidrotalcita a diferentes temperaturas de calcinación

Temperatura °C	Área superficial $\text{m}^2/\text{g}$
140*	83
250	124
350	370
450	238
550	265
650	199

\*Material desgasificado a  $140^\circ\text{C}$

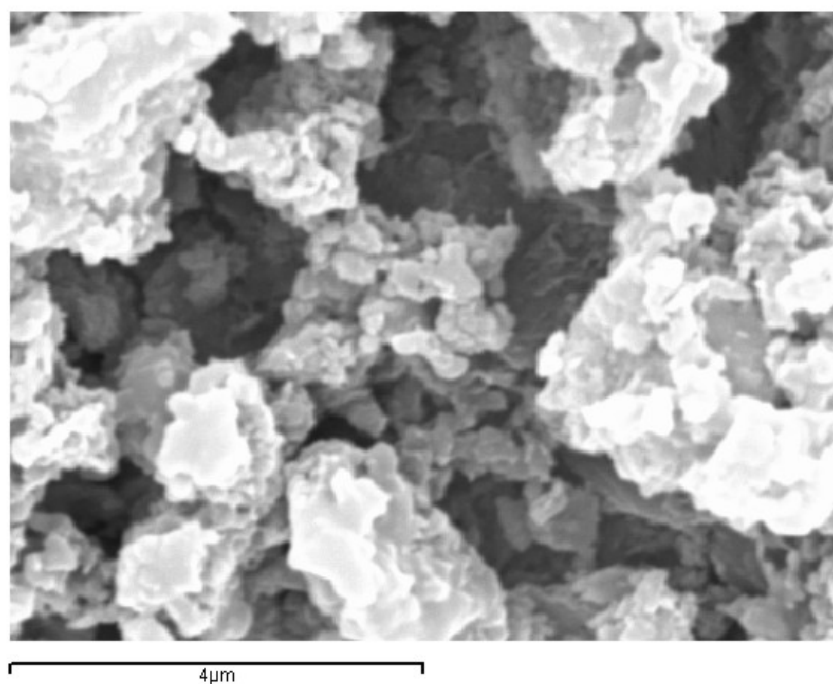
La calefacción hasta 450-500°C produce un pequeño aumento en el área superficial de 238 a 265  $\text{m}_2\cdot\text{g}^{-1}$  (BET/ $\text{N}_2$ ) sobre el sólido que presenta un cambio en el patrón de difracción de rayos X de la hidrotalcita a un difractograma de baja cristalinidad de óxido de magnesio. Los gases salen del cristal, pero no mediante exfoliación como podría esperarse, sino a partir de cráteres en la superficie. Mediante la descomposición térmica se obtiene tanto magnesita como la espinela de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .

En las figuras 6-46 a 6-49 se muestra la evolución de las partículas de estos materiales en función de la temperatura de calcinación. Los materiales sin calcinación están formados por agregados de partículas muy heterogéneas. La eliminación de los aniones carbonato e hidroxilo durante la descomposición de los sólidos supone la formación de canales, responsables del aumento del área superficial hasta una temperatura de calcinación de 350°C, las partículas se transforman en agregados de pequeños cristalitas (2-4 nm) organizados en una red de filamentos. Por encima de 550°C se produce la cristalización de los óxidos mixtos de magnesio y aluminio lo que genera una aglomeración de las partículas, lo que genera una disminución del área superficial con un elevado grado de rugosidad y grandes canales interparticulares



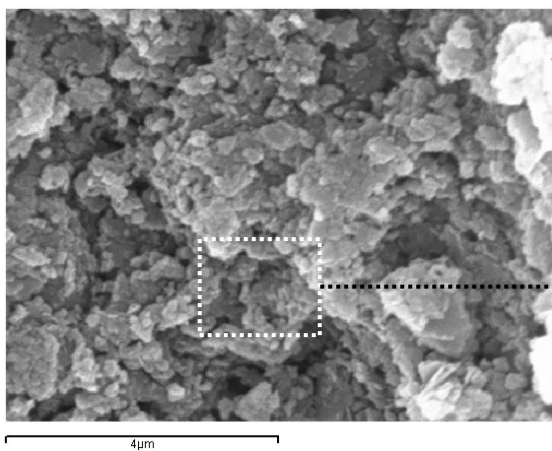
**Figura 6-46** Microfotografía de barrido (15000X) de un sólido derivado de una hidrotalcita calcinado a 250°C



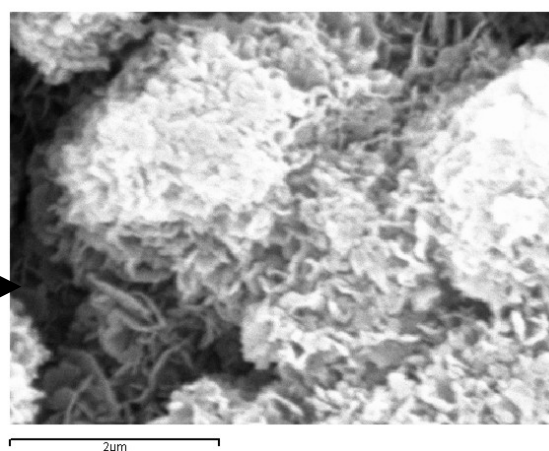


**Figura 6-47** Microfotografía de barrido (15000X) de un sólido derivado de una hidrotalcita calcinado a 350°C

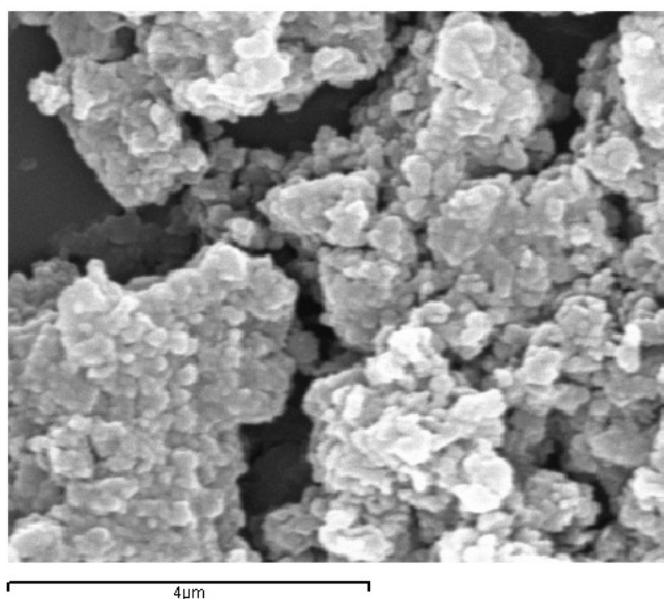
a)



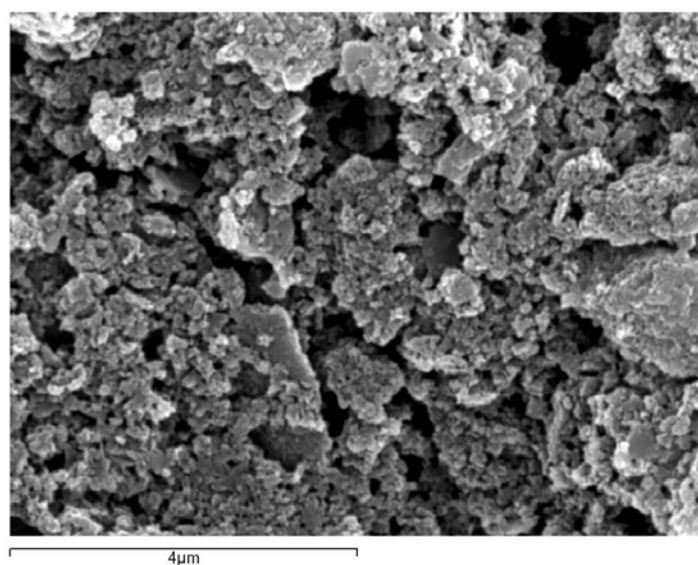
b)



**Figura 6-48** Microfotografía de barrido de un sólido derivado de una hidrotalcita calcinado a 450°C a) 15000 y b) 25000X

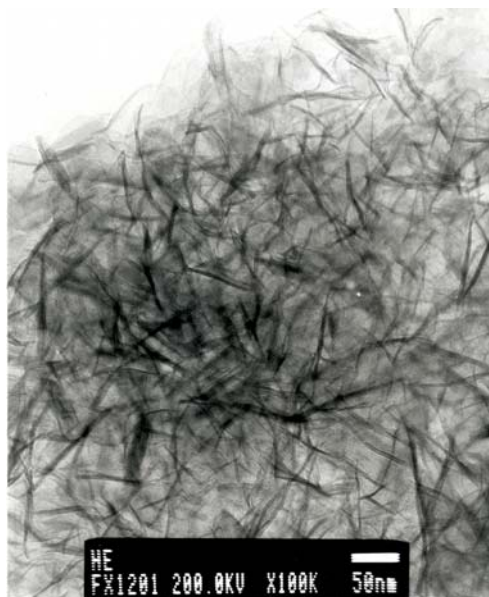


**Figura 6-49** Microfotografía de barrido (15000X) de un sólido derivado de una hidrotalcita calcinado a 550°C.



**Figura 6-50** Microfotografía de barrido (15000X) de una hidrotalcita calcinada a 650°C

Las microfotografías electrónicas de transmisión de los materiales tipo hidrotalcita de relación  $M_2/M_3$ -f, figuras 6-51 y 6-52, muestran los cambios estructurales del sólido. El material sin calcinar está formado por filamentos entrecruzados que se relacionan con la estructura laminar del material.

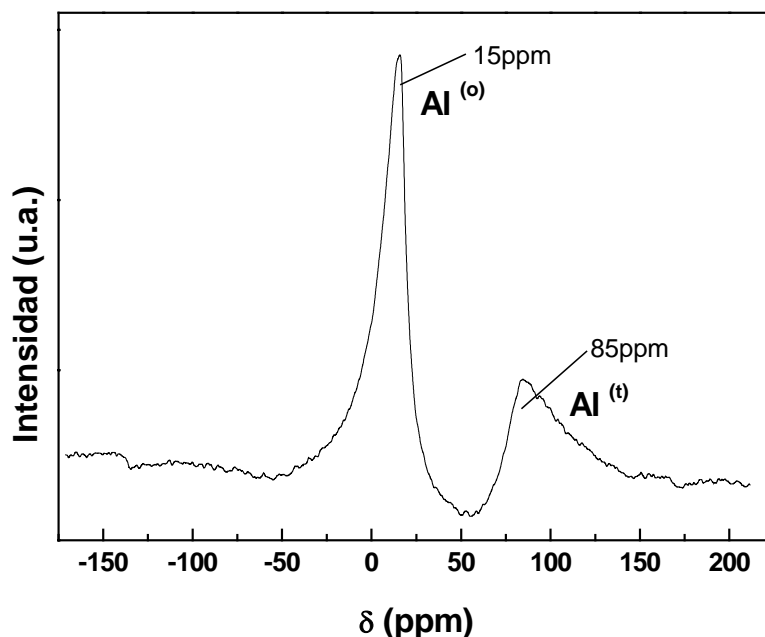


**Figura 6-51** Microfotografía de transmisión para una hidrotalcita  $M_2/M_3 = 3,3$  sin calcinar



**Figura 6-52** Microfotografía de transmisión para un material derivado de la hidrotalcita  $M_2/M_3 = 3,3$  calcinado a  $450^\circ\text{C}$

El análisis por resonancia magnética nuclear de  $^{27}\text{Al}$  muestra que en los materiales tipo hidrotalcita el aluminio se sitúa en posiciones octaédricas dentro de las láminas. Tras la calcinación a  $450^\circ\text{C}$  el aluminio octaédricamente coordinado  $\text{Al}^\text{o}$  en las láminas, pasa a situarse en posiciones tetraédricas en un porcentaje del 37%. El aluminio octaédrico sitúa su pico a un desplazamiento de 9,5 ppm, y el pico para el aluminio tetraédrico aparece a 78 ppm, como se observa en la figura 6-53.



**Figura 6-53** Espectro de resonancia magnética nuclear de alta resolución para  $^{27}\text{Al}$  para una hidrotalcita Mg-Al calcinada a  $450^{\circ}\text{C}$ .

Conforme aumenta la temperatura de calcinación se observa que aumenta el porcentaje de aluminio en la muestra sólido como se detalla en la tabla 6-29 (Corma, 1994).

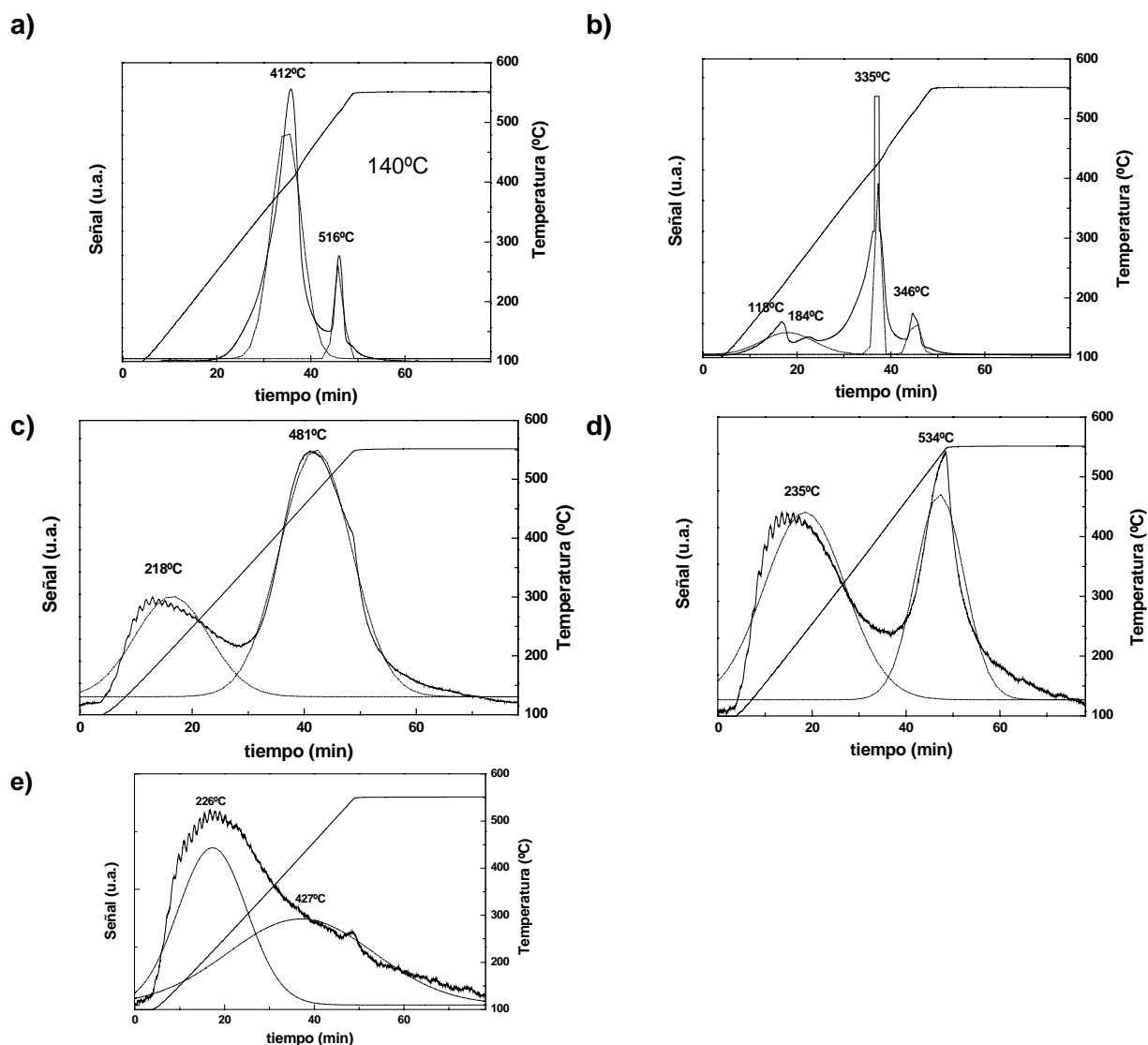
**Tabla 6-29** Porcentaje de aluminio octaédrico en la hidrotalcita en función de la temperatura

Temperatura $^{\circ}\text{C}$	% $\text{Al}^{\text{o}}$
140	-
250	-
350	99
450	98
550	97
650	-

Esta variación en el desplazamiento químico para el aluminio octaédrico indica la deformación de la esfera de coordinación del  $\text{Al}^{\text{o}}$ , lo que influye sobre los octaedros de magnesio próximos. (Sychev, 2001, Rey 1992).

Algunos autores postulan que el  $\text{Al}^{\text{t}}$  se encuentra en la superficie del material como óxido de aluminio (McKenzie, 1992; Shen, 1994, Velú, 1999).

La fortaleza de los centros básicos de los materiales tipo hidrotalcita Mg-Al se estudian en función de la temperatura de calcinación a partir del análisis por desorción térmica programada de  $\text{CO}_2$ . En la figura 6-54 se muestra el resultado de los mismos para cada temperatura.



**Figura 6-54** Análisis de desorción térmica programada de  $\text{CO}_2$  para un hidrotalcita de relación  $\text{Mg}/\text{Al}=5$  en función de la temperatura de calcinación: (a)  $140^\circ\text{C}$ , (b)  $250^\circ\text{C}$ , (c)  $350^\circ\text{C}$ , (d)  $450^\circ\text{C}$ , (e)  $550^\circ\text{C}$ , (f)  $650^\circ\text{C}$

En la tabla 6-30 se resumen las cantidades desorbidas para cada uno de los centros básicos de los materiales y las temperaturas de desorción.

**Tabla 6-30** Cantidades de  $\text{CO}_2$  adsorbidas para las temperaturas  $T_1$  y  $T_2$  en función de la temperatura de calcinación

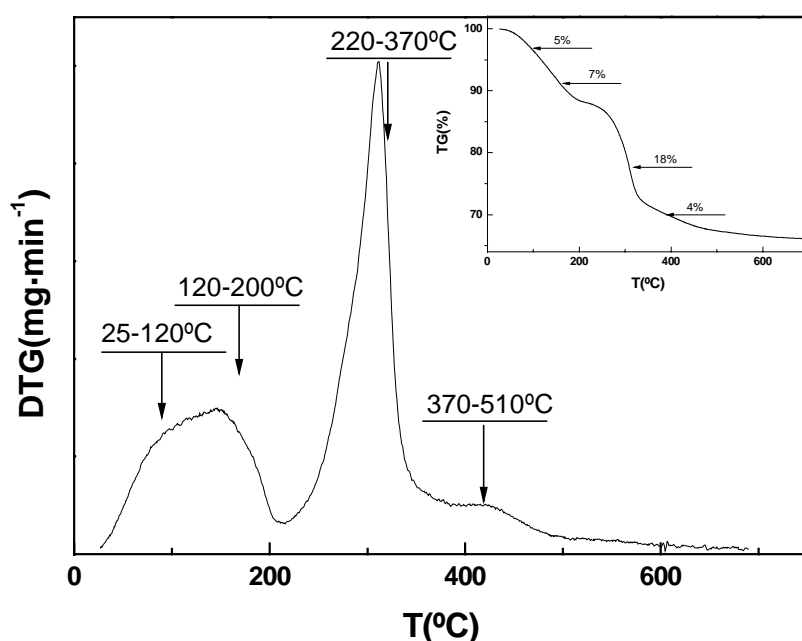
Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	$q_{\text{CO}_2} \text{ mmol CO}_2 \cdot \text{g}^{-1} \cdot 10^8$	Temperatura desorción ( $^\circ\text{C}$ )
140	16,05	412, 516
250	79,17	118, 184, 335, 346
350	5,334	218, 481
450	3,463	235, 534
550	2,820	228, 427
650	1,855	185, 349

De todos los resultados obtenidos de las diferentes técnicas de caracterización se concluyó que el estudio de la descomposición térmica de los sólidos es fundamental: a las temperaturas de calcinación con las que se trabaja normalmente en las reacciones (350°C – 700°C) el sólido se encuentra como una mezcla amorfa de óxidos, con un máximo para el área superficial de 350°C. Los centros básicos del sólidos varían en número y naturaleza a cada temperatura de calcinación, de manera que se puede afirmar que cada reacción está relacionada con una temperatura de calcinación óptima que se deberá estudiar en cada aplicación.

### 6.2.2 Materiales tipo hidrotalcita Ni-Al

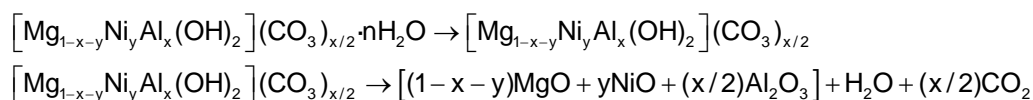
De la misma forma que en el punto anterior se ha estudiado la influencia de la temperatura de descomposición térmica sobre las propiedades y naturaleza de los materiales tipo hidrotalcita de Mg-Al también se ha realizado un análisis para los sólidos de composición Ni-Al.

El análisis termogravimétrico de los sólidos Ni-Al, figura 6-55, muestra tres intervalos diferenciados de descomposición. El primero, 25-120°C, característico de la eliminación de agua de cristalización con un 5% de pérdida de masa. La eliminación de agua interlaminar se produce en el intervalo de temperaturas 120-200°C con un 12% de pérdida de masa. La eliminación de carbonatos e hidroxilos se desdobra en dos picos en el intervalo de temperaturas 220-510°C con pérdidas de masa del 18 y 4%.



**Figura 6-55** Análisis termogravimétrico de un material tipo hidrotalcita Ni-Al

La descomposición térmica de la hidrotalcita se describe a partir de dos reacciones consecutivas. La primera asociada al intervalo 25-200°C y la segunda con 200-510°C : (Holgado, 2001)



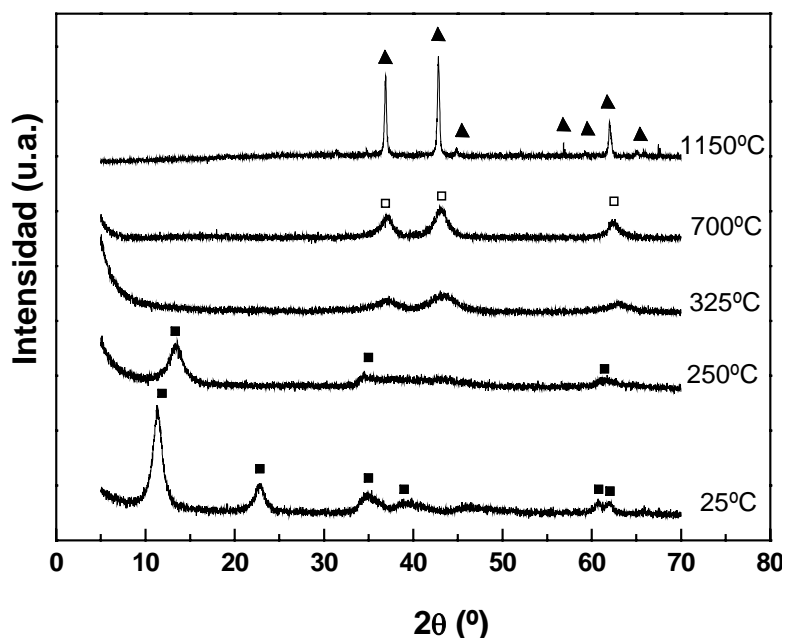
En la tabla 6-31 se muestran los resultados obtenidos para cada una de las regiones del análisis termogravimétrico.

**Tabla 6-31** Parámetros obtenidos en el análisis termogravimétrico

Intervalo de temperatura °C	Compuesto	Pérdida de masa %	Máximos °C
25-120	H <sub>2</sub> O de cristalización	5	90
120-200	H <sub>2</sub> O interlaminar	12	146
220-370	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , OH <sup>-</sup>	18	310
370-510	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , OH <sup>-</sup>	4	423

Se observa una gran similitud en los intervalos de transición térmica para los sólidos Ni-Al y Mg-Al, en los cuales se distinguen las mismas descomposiciones, con unas pérdidas totales de masa del 39 y 46% respectivamente.

Los resultados para el análisis de difracción de rayos X de alta temperatura desde temperatura ambiente hasta los 1200°C se muestran en la figura 6-56.



**Figura 6-56** Espectros de difracción de rayos X a diferentes temperaturas de la hidrotalcita Mg-Al (■) hidrotalcita (□) óxido mixto de níquel y aluminio y (▲) espinela de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

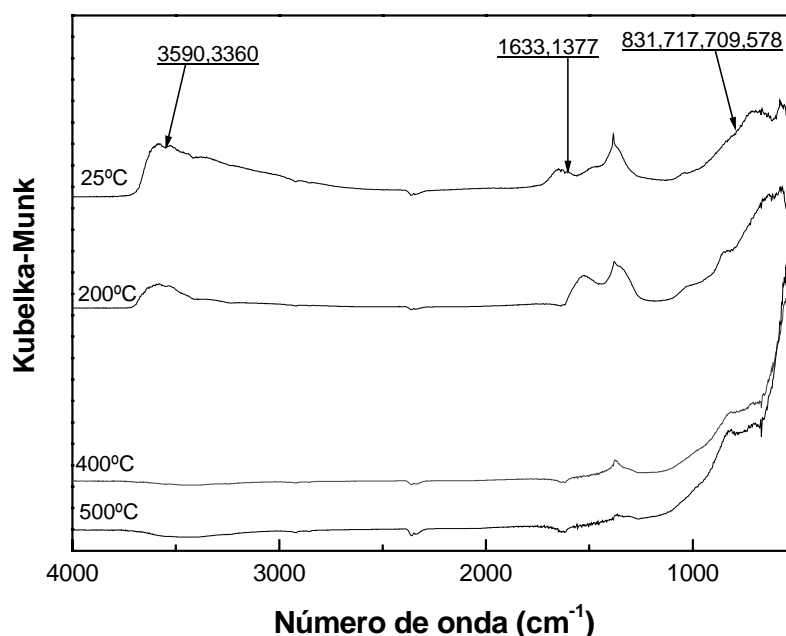
En la tabla 6-32 se detallan los parámetros cristalográficos de los planos (003) y (110) en función de la temperatura.

De igual manera a como sucedía con el material Mg-Al se observa un desplazamiento del ángulo correspondiente al plano (003) conforme aumenta la temperatura debido a la eliminación del agua interlaminar, fenómeno asociado con el ensanchamiento de este pico. Esta disminución se realiza en dos etapas: en la primera, el espaciado disminuye desde 7,70 Å hasta 7,31 Å (25-125°C), se elimina el agua de cristalización, en la segunda se elimina el agua interlaminar y parte de los carbonatos e hidroxilos, el espaciado disminuye hasta los 6,52 Å. A partir de los 275°C el sólido ya no tiene estructura laminar, es una mezcla de óxidos de níquel y aluminio amorfa que conforme aumenta la temperatura aumenta su grado de cristalinidad (picos más finos y definidos). A partir de los 1100°C el sólido presenta una estructura cristalina del tipo espinela NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

**Tabla 6-32** Parámetros cristalográficos de los planos (003) y (110) para diferentes temperaturas en la hidrotalcita Ni-Al

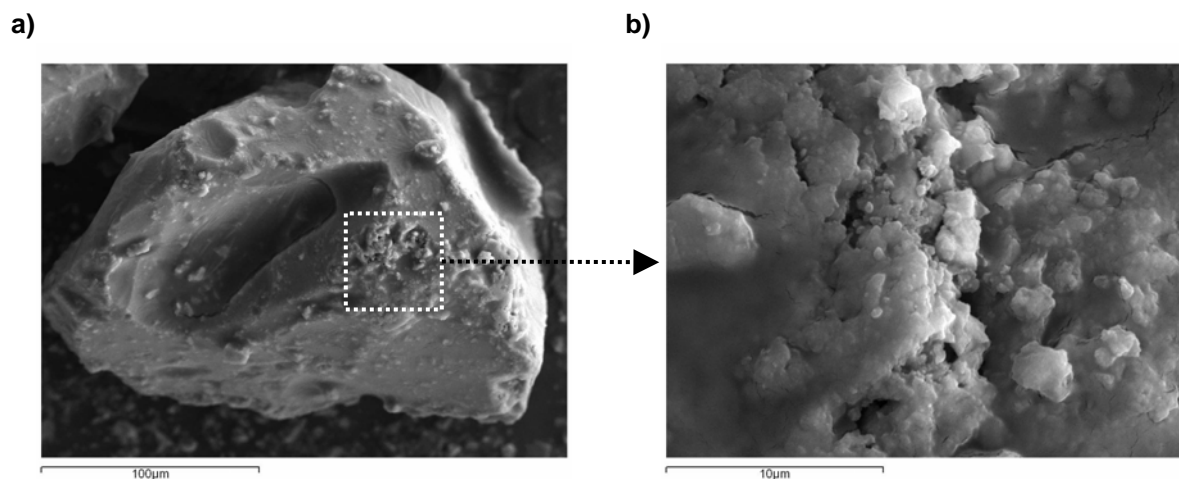
Temperatura °C	Ángulo $2\theta^\circ$ (003)	$d_{003}$ Å	c Å	e Å	a Å
25	11,3	7,79	23,4	3,02	3,06
50	11,3	7,79	23,4	3,02	3,07
75	11,5	7,70	23,1	2,93	3,06
100	11,6	7,66	23,0	2,89	3,07
125	12,1	7,31	21,9	2,54	3,07
150	12,7	6,99	21,0	2,22	3,06
175	13,3	6,65	20,0	1,88	3,06
200	13,4	6,62	19,9	1,85	3,08
225	13,4	6,62	19,9	1,85	3,07
250	13,6	6,52	19,6	1,75	3,08

Con el análisis de infrarrojo en función de la temperatura de la hidrotalcita de composición Ni-Al se comprueban las transiciones térmicas del sólido, figura 6-57. Las bandas asociadas a los grupos hidroxilo y agua aparecen a  $3590$  y  $3360\text{ cm}^{-1}$ , mientras a  $1633$  y  $1377\text{ cm}^{-1}$  aparecen las bandas relacionadas con la vibración de los carbonatos. Las bandas que aparecen a números de onda  $709$  y  $578\text{ cm}^{-1}$  se relacionan con los hidróxidos de níquel y aluminio. En el intervalo entre temperatura ambiente y  $300^\circ\text{C}$  se produce una disminución progresiva de la intensidad de los picos asociada con la eliminación de agua de cristalización, interlaminar e hidroxilos laminares. A partir de los  $200^\circ\text{C}$  aparecen nuevas bandas a números de onda iguales a  $831$  y  $717\text{ cm}^{-1}$  asociadas con los enlaces de los óxidos de níquel y .

**Figura 6-57** Espectro de infrarrojo de una hidrotalcita Ni-Al en función de la temperatura

Las microfotografías de barrido del sólido de composición Ni-Al calcinado a  $550^\circ\text{C}$  permiten observar la formación de hendiduras con gran rugosidad sobre la superficie de las partículas que se relaciona con la mesoporosidad de dicho material, figura 6-58.



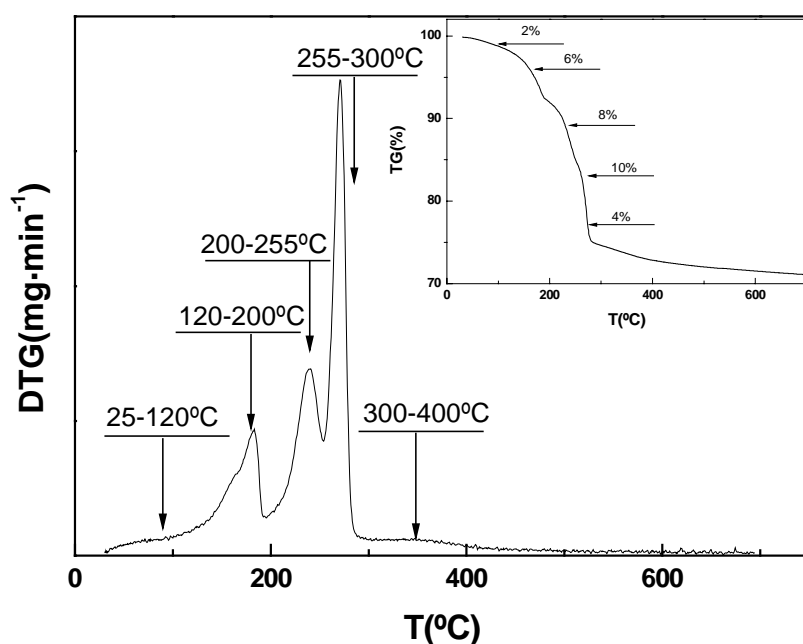


**Figura 6-58** Microfotografía de barrido de hidrotalcita Ni-Al calcinada a 550°C a) 500X y b) 5000X

### 6.2.3 Materiales tipo hidrotalcita Co-Al

Se evaluó la importancia de la temperatura de calcinación la hidrotalcita de composición Co-Al. En primer lugar se realizó un análisis termogravimétrico del mismo, figura 6-59. En este caso se observaron cinco intervalos de temperatura característicos en la descomposición de estos sólidos.

El primer intervalo de temperatura es característico de la eliminación de agua de cristalización y sólo supone un 2% de la pérdida de masa total del sólido. La eliminación del agua interlamilar supone un 6% y se relaciona con un intervalo de temperaturas común para estos materiales de 120-200°C. La eliminación de los carbonatos e hidroxilos de los sólidos se produce en el intervalo 200-400°C, con una pérdida de masa del 22%.



**Figura 6-59** Análisis termogravimétrico de un material tipo hidrotalcita Co-Al

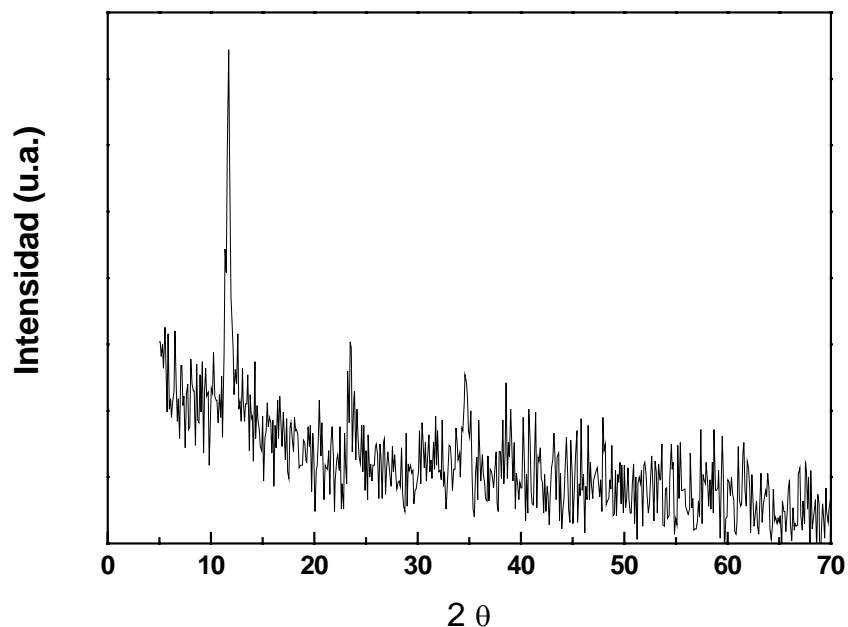
Para estos sólidos se grandes diferencias respecto a los sólidos de Mg-Al, el intervalo de temperaturas para la eliminación del agua interlaminar y de cristalización es igual 25-200°C. Pero la eliminación de los aniones que contiene el sólidos se produce a temperaturas inferiores a la de las hidrotalcitas de Mg-Al y Ni-Al que precisan de temperaturas de hasta 550°C para la completa eliminación de los mismos. El porcentaje de pérdida total de masa también es inferior: 30% frente al 46% de Mg-Al y 39% para Ni-Al.

En la tabla 6-33 se muestran los resultados obtenidos para cada una de las regiones del análisis termogravimétrico.

**Tabla 6-33** Parámetros obtenidos en el análisis termogravimétrico

Intervalo de temperatura °C	Compuesto	Pérdida de masa %	Máximos °C
25-120	H <sub>2</sub> O de cristalización	2	90
120-200	H <sub>2</sub> O interlaminar	6	183
200-255	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , OH <sup>-</sup>	8	239
255-300	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , OH <sup>-</sup>	10	271
300-400	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , OH <sup>-</sup>	4	348

La descomposición térmica de los materiales tipo hidrotalcita de composición Co-Al se estudió mediante un análisis de difracción de rayos X de alta temperatura, figura 6-60. El equipo de análisis está dotado de un único monocromador de cobre lo que genera difractogramas con un gran valor señal/ruido con los que es imposible analizar el pico para el plano (110) y con los que es imposible resolver los resultados para temperaturas superiores a los 200°C. Los parámetros cristalográficos obtenidos para el planos (003) en función de la temperatura se detallan en la tabla 6-34.



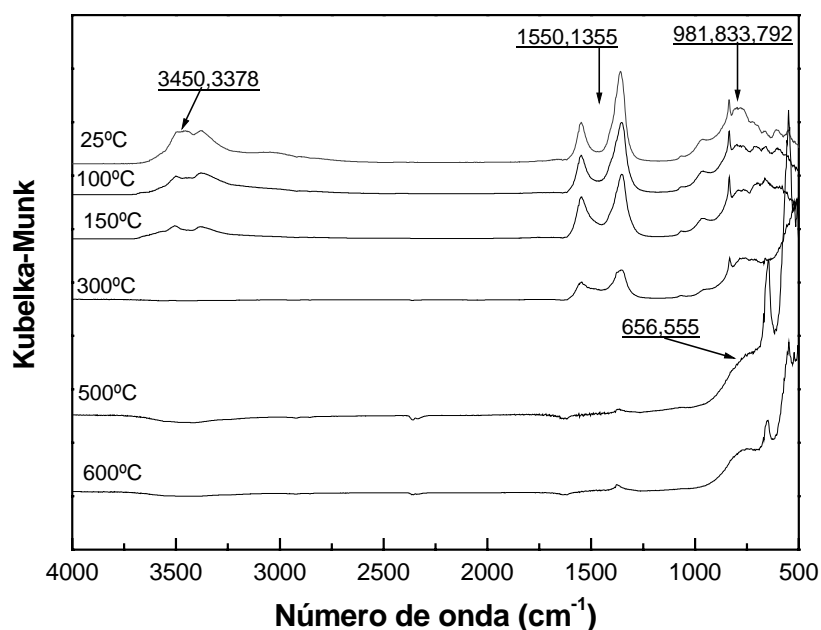
**Figura 6-60** Espectros de difracción de rayos X de la hidrotalcita Co-Al

**Tabla 6-34** Valores cristalográficos para diferentes temperaturas en la hidrotalcita Co-Al

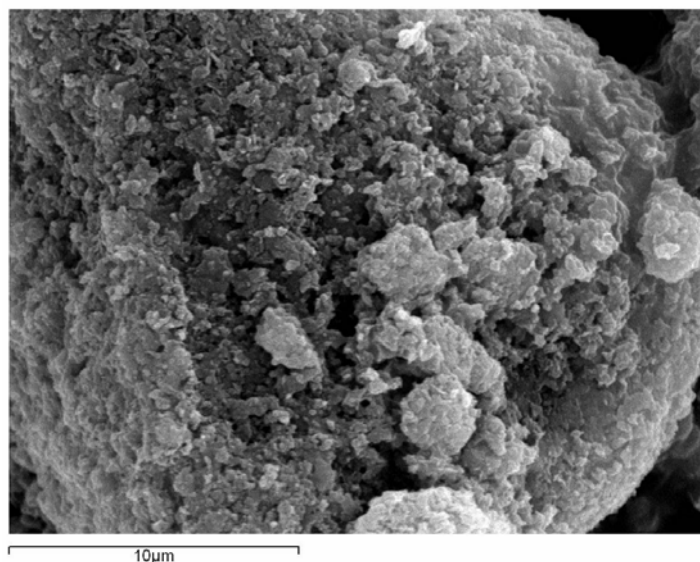
Temperatura °C	Ángulo $2\theta^\circ$ (003)	$d_{003}$ Å	c Å	e Å	a Å
25	11,70	7,56	22,7	2,79	3,06
50	11,66	7,58	22,8	2,81	3,07
75	11,66	7,58	22,8	2,81	3,06
100	11,64	7,60	22,8	2,83	3,07
125	11,67	7,58	22,7	2,81	3,07
150	11,72	7,54	22,6	2,77	3,06
175	13,01	6,80	20,4	2,03	3,06

Se observan resultados análogos a los obtenidos para los otros sólidos tipo hidrotalcita. En primer lugar se obtiene un desplazamiento del ángulo para el plano (003) con dos etapas diferenciadas, la primera hasta 150°C con una disminución del espaciado interlaminar desde 7,56 hasta 7,54 Å, seguida de una nueva disminución hasta 6,8 Å para una temperatura de 175°C.

Con el análisis de infrarrojo en función de la temperatura de la hidrotalcita de composición Ni-Al se comprueban las transiciones térmicas del sólido, figura 6-61. Estos materiales presentan unas bandas a 3450 y 3378  $\text{cm}^{-1}$  asociadas al agua y grupos  $\text{OH}^-$  y otras a 1550 y 1355  $\text{cm}^{-1}$  relacionadas con la vibración de los carbonatos. Las bandas que aparecen a números de onda 981, 833 y 792  $\text{cm}^{-1}$  se relacionan con los hidróxidos de cobalto y aluminio. En el intervalo entre temperatura ambiente y 300°C se produce una disminución progresiva de la intensidad de los picos asociada con la eliminación de agua de cristalización, interlaminar e hidroxilos laminares. La temperatura de 500°C está asociada con la brusca descomposición de los carbonatos, tal y como sucedía para el análisis termogravimétrico. Por encima de 500°C se han eliminado completamente los grupos  $\text{OH}^-$  de los materiales y aparecen nuevas bandas asociadas con los óxidos de cobalto y aluminio a 656 y 555  $\text{cm}^{-1}$ .

**Figura 6-61** Espectro de infrarrojo de una hidrotalcita Co-Al en función de la temperatura

La figura 6-62 muestra una microfotografía de barrido de los materiales tipo hidrotalcita Co-Al calcinados a 550°C, se observa la aparición de grandes partículas formadas por aglomerados de tamaño muy heterogéneo de gran rugosidad.



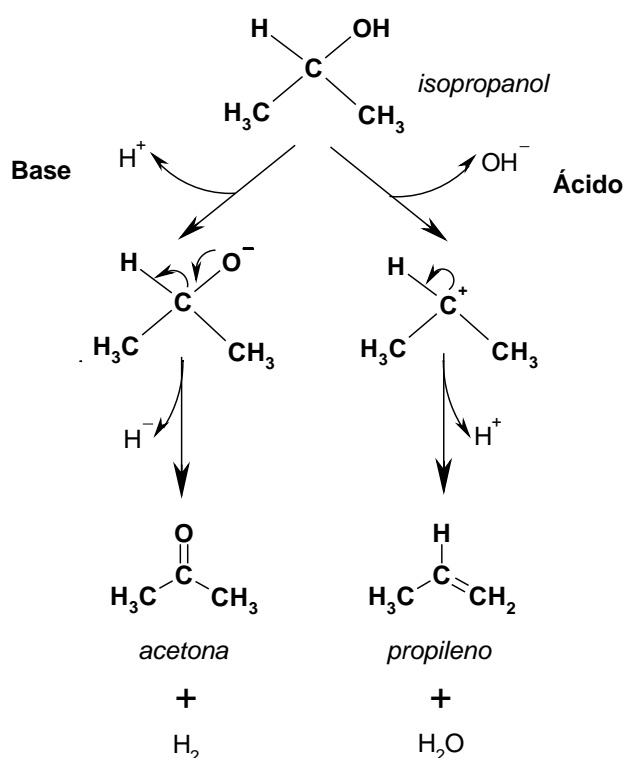
**Figura 6-62** Microfotografía de barrido (5000X) de hidrotalcita Co-Al calcinada a 550°C

### 6.3 Ensayo catalítico: descomposición de 2-propanol

Existen numerosas reacciones que se utilizan para la determinación de las propiedades ácido-básicas de los catalizadores, éstos pueden clasificarse en tres grupos. El primero está basado en la valoración con indicadores coloreados en fase líquida, de manera que estos métodos no permiten determinar estas propiedades de los catalizadores utilizados en fase gaseosa (Take, 1971). El segundo grupo se basa en la adsorción y posterior desorción de moléculas prueba ácidas o básicas. En el tercer grupo de métodos, estas propiedades se deducen a partir del comportamiento catalítico de los sólidos en reacciones modelo. Hay un gran número de reacciones que evalúan las propiedades ácidas de los catalizadores. Por el contrario hay pocas reacciones que ensayen el comportamiento básico de los sólidos (Hattori, 1995; Martin, 1997).

La reacción de descomposición de alcoholes ha sido estudiada ampliamente como ensayo catalítico durante muchos años, siendo la reacción que utiliza isopropanol una reacción en la que se ensayan las propiedades ácido-básicas de los sólidos. El isopropanol sufre su deshidrogenación a partir de un mecanismo concertado en presencia de centros ácidos y básicos vecinos, por otro lado en presencia de sólidos ácidos se produce la deshidratación (Kulkarni, 2002).

Se han estudiado otras reacciones como la isomerización de 2,3-dimetilbut-1-eno y la descomposición de 2-metil-3-butanol-2-ol. (Handa, 1999). Los mecanismos de reacción para las que se han denominado ruta ácida y básica se recogen en la figura 6-63 (Viney, 1977).

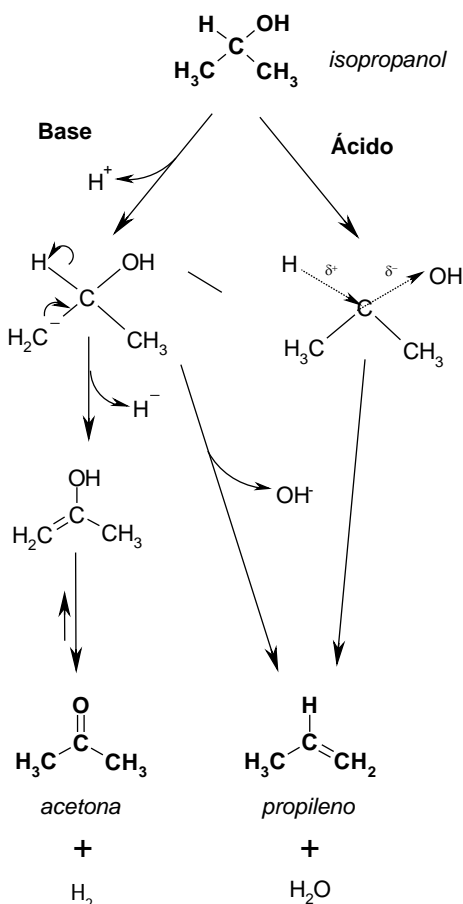


**Figura 6-63** Mecanismos de reacción en la descomposición de isopropanol

El camino básico, deshidrogenación, supone la abstracción del protón del grupo alcohol del reactivo, dando lugar a la formación del correspondiente alcóxido. Este intermedio de reacción evoluciona a la acetona, con la eliminación de otro protón. El paso limitante de esta reacción es la formación del intermedio alcóxido (Ouquour, 1993).

En la ruta ácida el propileno es el producto de la deshidratación del alcohol. En presencia de ácidos de Brønsted se genera el carbocatión secundario, por la eliminación del grupo hidroxilo, siguiendo un mecanismo de tipo E1, no existe la posibilidad de que ocurran transposiciones. La posterior eliminación de un protón da lugar al propileno.

En bibliografía se han encontrado otros mecanismos alternativos para las reacciones de deshidratación y deshidrogenación, que dan lugar a los mismos productos y que esquematizan en la figura 6-64 .



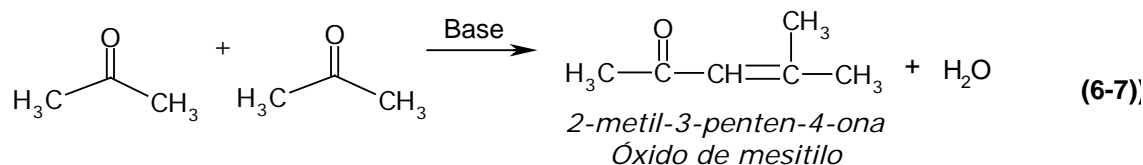
**Figura 6-64** Otros mecanismos de reacción en la descomposición de isopropanol

La formación de un estado de transición y la posterior eliminación de una molécula de agua para dar lugar a propileno, mecanismo E2, requiere de la presencia de pares electrónicos ácido-base y se produce a elevadas temperaturas.

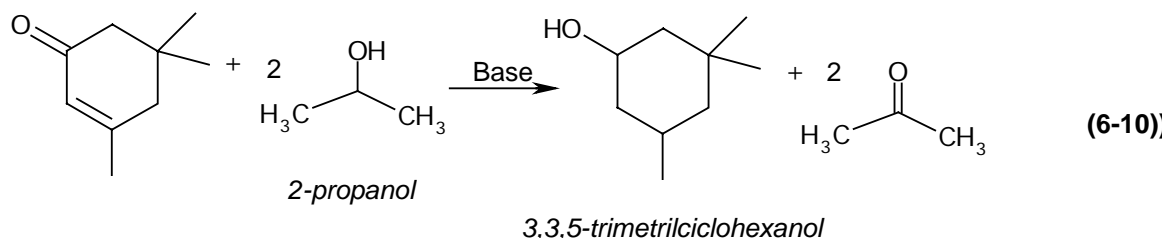
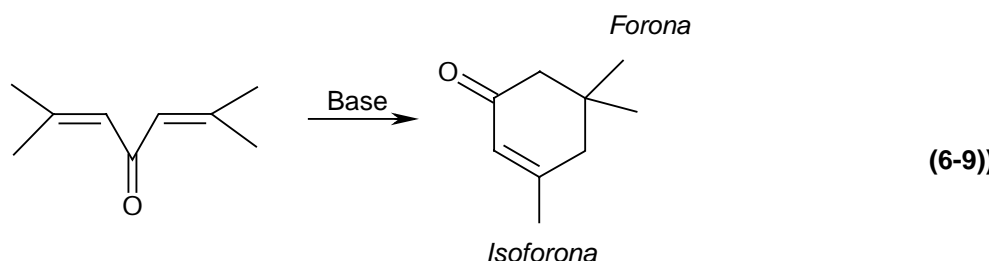
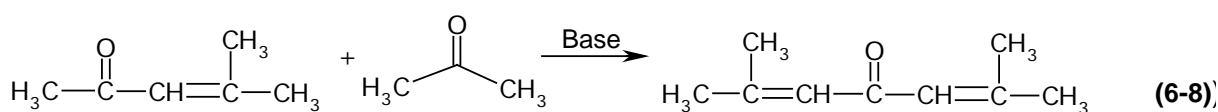
La última posibilidad es la eliminación de un  $\text{H}^+$  del  $\text{C}_\alpha$  de manera que se obtiene un carbanión primario, mediante un mecanismo concertado, que se refiere como E1cB. El anión puede evolucionar hacia la ruta ácida, perdiendo el grupo hidroxilo y transformándose en propileno, o hacia la ruta básica, perdiendo el protón unido al  $\text{C}_\alpha$ . El enol obtenido se transforma en acetona por transposición ceto-enólica.

En las condiciones de reacción utilizadas en esta memoria, los mecanismos más favorables son los que se han descrito en primer lugar, por la temperatura utilizada en el ensayo y por la presencia de grupos ácidos de Brønsted en los materiales que se utilizan.

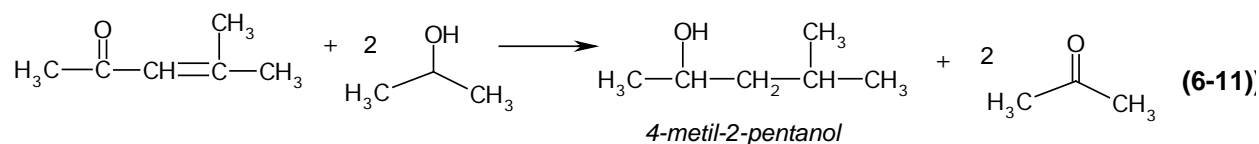
Corma (1994) observó la formación de subproductos en la descomposición de isopropanol, ya que la acetona no es producto estable en la reacción. La acetona sufre una condensación aldólica para formar el óxido de mesitilo (4-metil-3-penten-2-ona).



Este producto reacciona rápidamente con acetona para formar como producto final 3,3,5-trimetilciclohexanol. Estas reacciones (xxx) son catalizadas por bases y suponen una reacción de Meervin-Ponndorf de la acetona con el óxido de mesitilo y una condensación aldólica para formar la isoforona y por último la transferencia de un hidrógeno desde el isopropanol a la isoforona.



Por otra parte, la reacción del óxido de mesitilo y el isopropano produce 4-metil-2-pentanol.



Estos autores suponen que la formación del producto 3,3,5-trimetilciclohexanol precisa de centros básicos de mayor fortaleza que la deshidrogenación de isopropanol a acetona, a la vez que relacionan la formación de propileno con la existencia de centros ácidos relacionados con los cationes aluminio  $\text{Al}^{3+}$ .

Algunos autores han estudiado la aplicación de este reacción de materiales derivados de la hidrotalcita como (McKenzie, 1992):

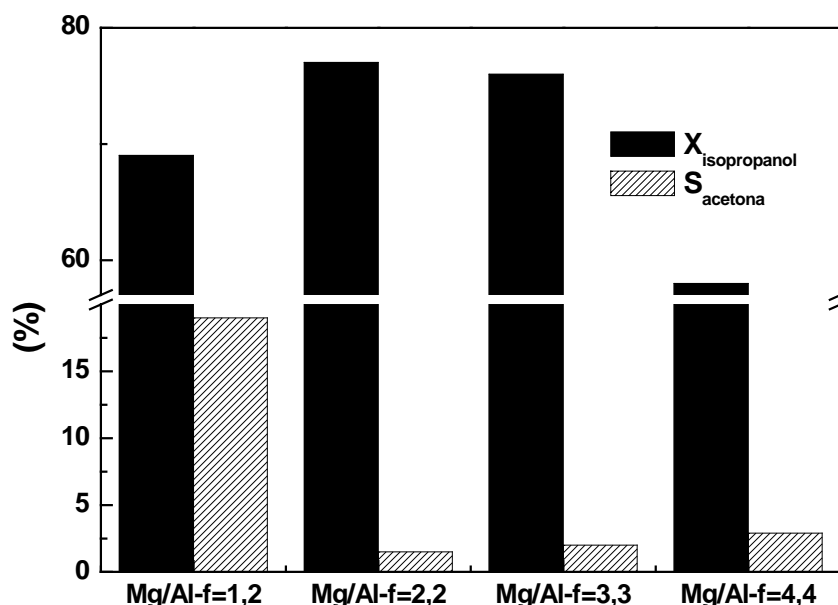
### 6.3.1 Experimentos previos

A partir de una serie de experimentos iniciales respecto a la velocidad espacial y la temperatura se seleccionaron como condiciones adecuadas para el ensayo: una velocidad espacial de  $F/W = 0,087 \text{ mol}_{\text{isopropanol}} \cdot (\text{g}_{\text{catalizador}} \cdot \text{h})^{-1}$ , relación  $N_2/\text{isopropanol} = 2,2$  y una temperatura de  $350^\circ\text{C}$ . Estas condiciones eran las idóneas para la obtención de resultados reproducibles y que permitiesen comparar estos materiales a la vez que disminuían la formación de subproductos.

Por otro lado se ensayó la posibilidad de realizar la descomposición de ciclohexanol en vez de la del isopropanol, ya que el ciclohexanol y sus productos formarían compuestos menos volátiles que en el caso del isopropanol. Las muestras líquidas de la reacción del ciclohexanol no son miscibles de manera que se descarta este ensayo.

### 6.3.2 Influencia de la relación Mg/Al en los materiales derivados de la hidrotalcita

Se ha evaluado la influencia de la relación Mg/Al sobre la actividad en la descomposición de isopropanol en el intervalo  $\text{Mg/Al-f}=1,2\text{-}4,4$  (tabla 5-7, experimentos EN - 1 a EN - 4). En la figura 6-65 se muestran los resultados para la conversión de isopropanol y la selectividad a acetona de estos materiales.



**Figura 6-65** Conversión de isopropanol y rendimiento de acetona en función de la relación Mg/Al-f en materiales derivados de la hidrotalcita

La relación Mg/Al tiene una gran influencia sobre los resultados del ensayo; se observa un máximo para la selectividad a acetona para la relación  $\text{Mg/Al-f}=1,2$ , a partir de esta relación se produce una gran disminución de la selectividad para relaciones iguales a 2,2; para a partir de este valor sufrir un pequeño incremento relacionado con un aumento del parámetro Mg/Al-f hasta 4,4. Este incremento en la selectividad se acompaña de una disminución de la conversión. Se puede concluir que el orden creciente en función de la actividad en el ensayo catalítico es:  $\text{Mg-Al-f}=2,2 < 3,3 < 4,4 < 1,2$ .

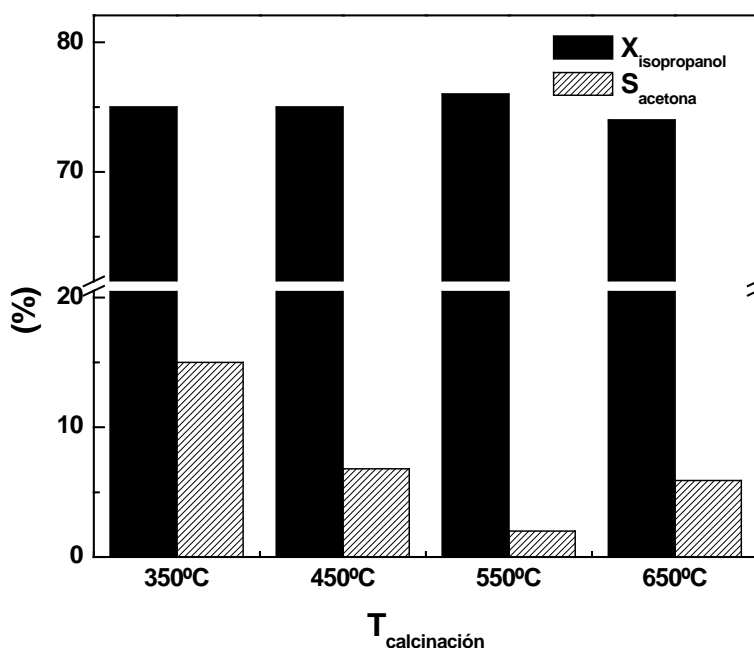
(Corma, 1994) Algunos autores han investigado la influencia de la relación Mg/Al sobre el rendimiento de la acetona, observando que conforme aumenta la relación aumenta la actividad pero con un máximo para la relación  $\text{Mg/Al}=3$ , valor a partir del cual el rendimiento comienza a disminuir. El mecanismo de deshidrogenación o deshidratación  $E_{1\text{CB}}$  precisa de



centros ácidos y básicos simultáneamente, por ejemplo, centros ácidos débiles de Lewis y centros básicos fuertes Brönsted (Díez, 2003).

### 6.3.3 Temperatura de calcinación del catalizador

La temperatura de calcinación de estos sólidos tiene una gran importancia sobre su actividad catalítica en cada tipo de reacción, ya que como se determinó, cada temperatura de calcinación se relaciona con un tipo de centro ácido-básico preferentemente. En la reacción de descomposición de isopropanol se ensayaron cuatro temperaturas de calcinación: 350, 450, 550 y 650°C, todas ellas superiores a la temperatura de reacción, tabla 5-8 (experimentos EN - 5 a EN - 7). La calcinación de estos sólidos se produce con una rampa de calefacción igual a  $50^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$  y manteniendo 5 horas a la temperatura de calcinación. En la figura 6-66 se muestran los resultados para la conversión de isopropanol y la selectividad a acetona para cada temperatura para un sólido de relación  $\text{Mg-Al}=3,3$ .

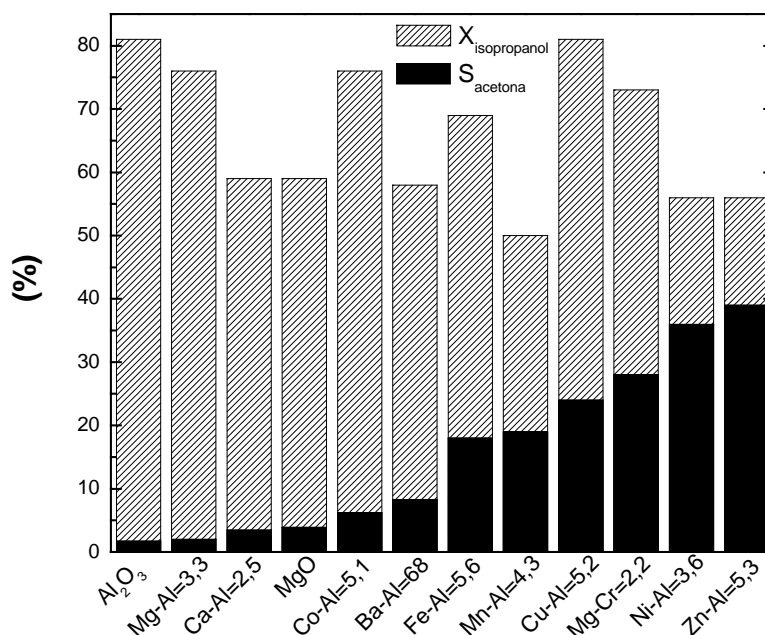


**Figura 6-66** Conversión de isopropanol y rendimiento de acetona para una hidrotalcita  $\text{Mg/Al-f} = 3,3$  en función de la temperatura de calcinación

Se observa una disminución de la selectividad a acetona conforme aumenta la temperatura de calcinación hasta alcanzar un mínimo para 550°C, este mínimo se relaciona con un máximo para la conversión de isopropanol, que sigue la tendencia inversa a la selectividad. El orden creciente para la selectividad a acetona en función de la temperatura de calcinación es:  $550^{\circ}\text{C} < 650^{\circ}\text{C} < 450^{\circ}\text{C} < 350^{\circ}\text{C}$ .

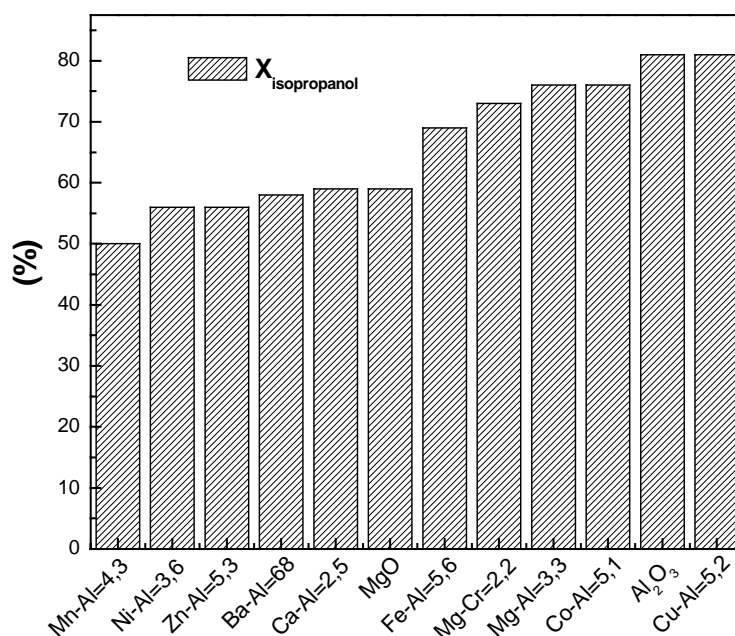
### 6.3.4 Materiales derivados de la hidrotalcita con diferentes cationes

Con el objetivo de estudiar la actividad catalítica de los materiales sintetizados con diferentes cationes, apartado 6.1.5, se ensayan éstos en la descomposición de isopropanol, tabla 5-9 (experimentos EN - 8 a EN - 16). En la figura 6-67 se muestra la conversión de isopropanol y el rendimiento a acetona para los sólidos  $\text{Mg-Al}$ ,  $\text{Cu-Al}$ ,  $\text{Mn-Al}$ ,  $\text{Ba-Al}$ ,  $\text{Fe-Al}$ ,  $\text{Co-Al}$ ,  $\text{Ca-Al}$ ,  $\text{Ni-Al}$ ,  $\text{Zn-Al}$  y  $\text{Mg-Cr}$ , que se comparan con la actividad de los óxidos de magnesio y aluminio.



**Figura 6-67** Conversión de isopropanol y rendimiento a acetona para los sólidos sintetizados con diferentes cationes

El orden creciente para la selectividad a acetona es el siguiente: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < Mg-Al < Ca-Al < MgO < Co-Al < Ba-Al < Fe-Al < Mn-Al < Cu-Al < Mg-Cr < Ni-Al < Zn-Al; mientras que la conversión de isopropanol sigue el orden (figura 6-68): Mn-Al < Ni-Al < Zn-Al < Ba-Al < Ca-Al < MgO < Fe-Al < Mg-Cr < Mg-Al < Co-Al < Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < Cu-Al.



**Figura 6-68** Conversión de isopropanol para los sólidos sintetizados con diferentes cationes

La descomposición de ciclohexanol se ha utilizado para evaluar las propiedades ácido-básicas de los óxidos. Con el empleo de esta reacción se han organizado los siguientes óxidos derivados de la hidrotalcita en orden creciente de su basicidad Cu/Al=3 > Ni/Al=3 > Co/Al=3, Mg/Al=5 ≅ Mg/Al=4 ≅ Mg/Al=3 > MgO (Jyothi, 2000). Si se compara los valores

experimentales con los obtenidos por estos autores, algunos óxidos presentan coincidencias respecto a los catalizadores utilizados en este trabajo.

Numerosos autores han intentado determinar las propiedades ácido-básicas de los diferentes óxidos (Portier, 2003). En general, como primera aproximación se postula que un óxido básico posee una baja electronegatividad, de manera más correcta un óxido básico posee un valor de electronegatividad bajo y una débil chemical hardness. De manera que la acidez-basicidad de los óxidos se relaciona con la posición energética de su banda de valencia, lo que está de acuerdo con otros métodos empíricos para la medida de la basicidad de los óxidos: la escala Smith basada en la formación de entalpías, el concepto Bratsch de electronegatividad y con el concepto óptico de basicidad de Duffy. En la tabla 6-35 se detallan los valores de electronegatividad y del potencial químico de los óxidos de los cationes utilizados en el presente trabajo.

**Tabla 6-35** Propiedades de algunos óxidos

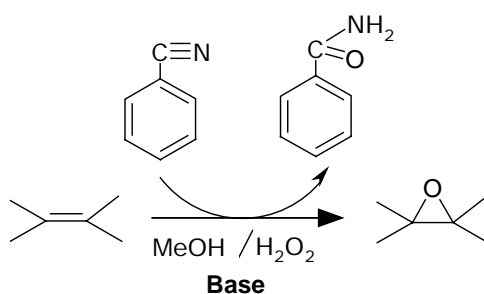
Óxido	Electronegatividad (unidades de Pauling)	$\eta$ Potencial químico (eV)
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,17	-
CaO	1,85	-
CuO	2,56	0,71
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,49	1,42
CoO	2,49	1,56
ZnO	2,34	1,86
MnO	2,27	2,03
NiO	2,49	2,04
BaO	1,75	3,02
MgO	2,03	3,59

## 6.4 Epoxidación de ciclohexeno

Con el fin de aplicar los catalizadores obtenidos en la primera parte de este trabajo a procesos de interés industrial, se ha llevado a cabo un estudio en detalle de la epoxidación de olefinas utilizando como catalizador materiales derivados de la hidrotalcita y peróxido de hidrógeno como oxidante, evaluándose los siguientes aspectos: naturaleza de la olefina, método de epoxidación, variables de operación, actividad catalítica de los catalizadores, naturaleza del agente activante y del disolvente utilizados, reutilización del sólido catalítico y por último se compararon los resultados obtenidos para los materiales sintetizados en el laboratorio con óxidos e hidrotalcitas comerciales. A continuación se discuten los resultados obtenidos en cada uno de estos apartados.

### 6.4.1 Método de epoxidación

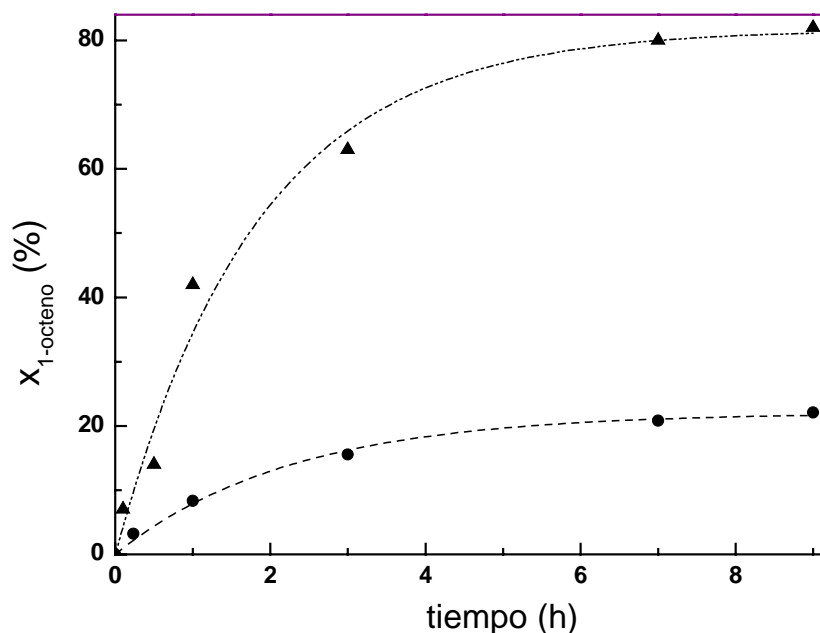
El objetivo fundamental de esta serie de experimentos fue establecer el método de epoxidación más adecuado, comparando dos métodos bibliográficos: el primer método fue descrito por Yamaguchi en 1998 y está basado en el empleo de benzonitrilo como agente activante y el metanol como disolvente. La epoxidación de olefinas con  $\text{H}_2\text{O}_2$  y estos materiales no se puede realizar en ausencia de un agente activante. El agente activante es un compuesto con un grupo nitrilo o amida y actúa sobre el agua oxigenada para formar un intermedio reactivo que aporta el oxígeno sobre el doble enlace. Tal y como se describe este método, durante la epoxidación de la olefina el benzonitrilo se transforma en benzamida, figura 6-69.



**Figura 6-69** Esquema de epoxidación descrito por Yamaguchi (1998)

En el segundo método de epoxidación (Yamaguchi, 1999) se utiliza isobutiramida como agente activante disuelta en 1,2-dicloroetano. Para comparar ambos métodos se realizaron dos experimentos con 1-octeno, E - 1 y E - 2, tabla 5-11, cuyos resultados aparecen en la figura 6-70.

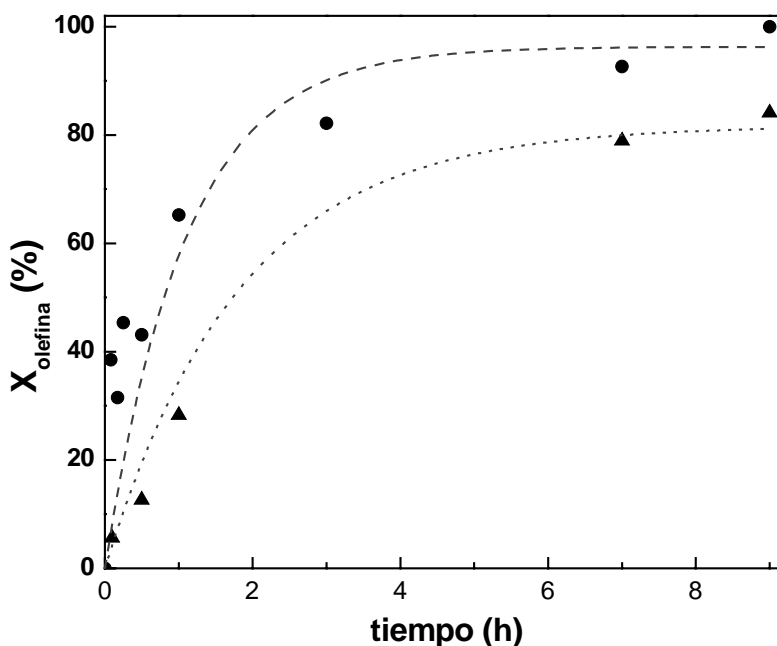
Se observa que el empleo de benzonitrilo supone un gran incremento en la conversión de 1-octeno, cuadruplicando su valor para tiempos superiores a las siete horas, mientras que con el empleo de isobutiramida apenas se obtuvieron conversiones del 20%. Por ello se seleccionó el método basado en el empleo de benzonitrilo con metanol. Más adelante se estudiará en detalle la influencia del disolvente y del agente activante en la epoxidación de ciclohexeno, apartado 6.4.7.



**Figura 6-70** Conversión de 1-octeno para dos métodos de epoxidación (▲) benzonitrilo e (●) isobutiramida

#### 6.4.2 Naturaleza de la olefina

Con objeto de elegir una olefina modelo para todos los estudios posteriores de epoxidación se ensayaron dos olefinas: ciclohexeno y 1-octeno, una olefina cíclica y una olefina terminal respectivamente, experimentos E-1 y E - 1. En la figura 6-71 se presentan la conversión de las dos olefinas, utilizando un catalizador tipo hidrotalcita de relación  $Mg/Al-f = 3,3$  y una temperatura de  $60^{\circ}C$ .



**Figura 6-71** Epoxidación de ciclohexeno (●) y 1-octeno (▲),  $Mg/Al = 3,3$  y  $T_{reacción}=60^{\circ}C$

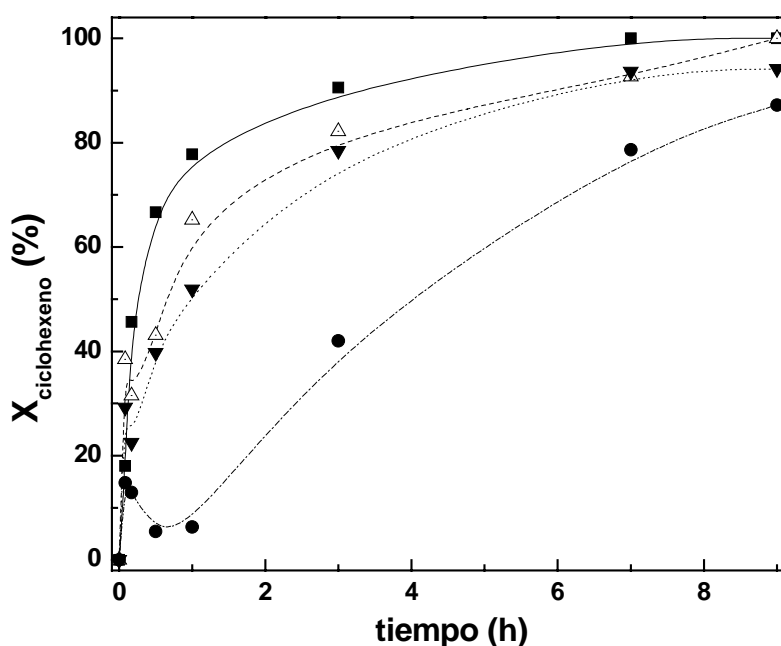
Teniendo en cuenta que en la reacción de epoxidación se transfiere un oxígeno a un enlace  $\pi$ , la reactividad de los alquenos hacia esta transferencia aumenta con la sustitución alquílica.

De esta forma se comprueba que el ciclohexeno se ve más favorecido en la reacción, debido también a que no existen problemas estéricos. Por ello se seleccionó el ciclohexeno como olefina para realizar todos los estudios posteriores.

El epóxido de ciclohexeno es un líquido incoloro, miscible en la mayoría de los disolventes orgánicos apróticos pero inmiscible en agua (BASF). Su peso molecular es  $98,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , su punto de ebullición igual a  $131^\circ\text{C}$  y su densidad a  $20^\circ\text{C}$  toma un valor de  $0,97 \text{ kg/m}^3$ . Sus principales aplicaciones son como producto intermedio en la industria farmacéutica, de los pesticidas y como estabilizante de hidrocarburos clorados.

#### 6.4.3 Temperatura de reacción

Para determinar la influencia de la temperatura en la reacción de epoxidación de ciclohexeno se ensayaron cuatro temperaturas:  $28^\circ\text{C}$ ,  $40^\circ\text{C}$ ,  $60^\circ\text{C}$  y  $80^\circ\text{C}$ . Los resultados de la conversión de ciclohexeno para las diferentes temperaturas de reacción se muestran en la figura 6-72.



**Figura 6-72** Conversión de ciclohexeno a diferentes temperaturas de reacción  $80^\circ\text{C}$  (■),  $60^\circ\text{C}$  (△),  $40^\circ\text{C}$  (▼) y  $28^\circ\text{C}$  (●)

Existe una clara influencia de la temperatura sobre la conversión de ciclohexeno que se rige por la ley de Arrhenius. En la tabla 6-36 se detallan los valores de la conversión de ciclohexeno para algunos tiempos con fines comparativos:

**Tabla 6-36** Evolución de la conversión de ciclohexeno para diferentes temperaturas de reacción

$t_{\text{reacción}}$	Conversión ciclohexeno			
	$T = 28^\circ\text{C}$	$T = 40^\circ\text{C}$	$T = 60^\circ\text{C}$	$T = 80^\circ\text{C}$
0,5	5	40	43	67
1	6	52	65	78
3	42	78	82	91
9	87	94	100	100

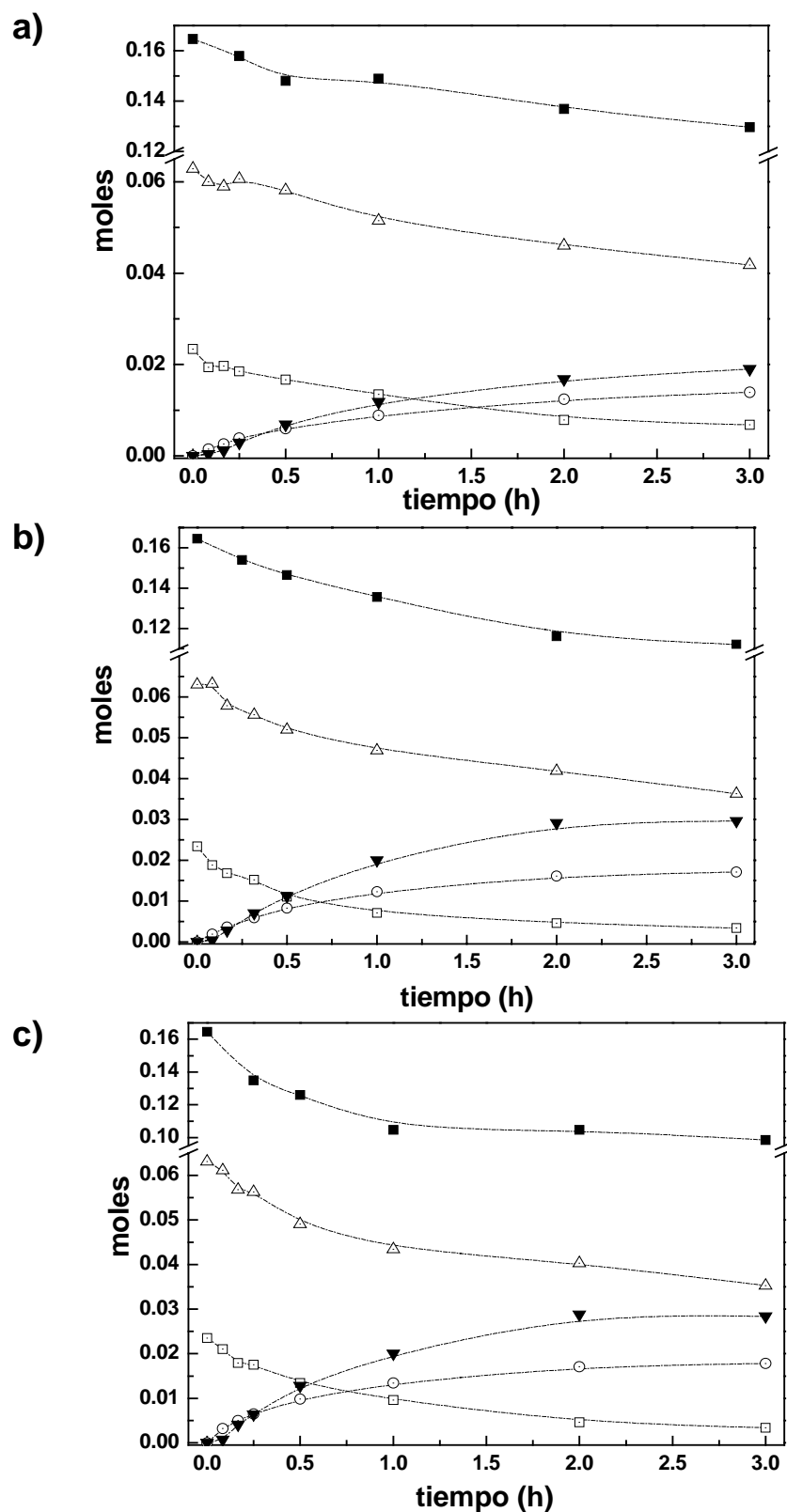
La temperatura de 80°C no es adecuada para la epoxidación en este sistema de reacción ya que la temperatura de ebullición de la mezcla es 68°C. A 80°C es difícil la recogida de muestras, con lo que se descarta esta temperatura y se seleccionó para la realización del resto de ensayos una temperatura de 60°C.

#### *6.4.4 Relación Mg/Al de los materiales tipo hidrotalcita y cantidad de agente precipitante*

Para determinar la relación Mg/Al de los materiales derivados de la hidrotalcita óptima en la epoxidación de ciclohexeno, se ensayaron los materiales sintetizados con relaciones Mg/Al-f = 1,2, 2,2 y 3,3, (E - 7 a E - 9 respectivamente) tabla 5-14. En la figura 6-73 se muestran los resultados de la epoxidación de ciclohexeno para estos materiales en las que se presenta la evolución de reactivos y productos para los tres catalizadores ensayados.

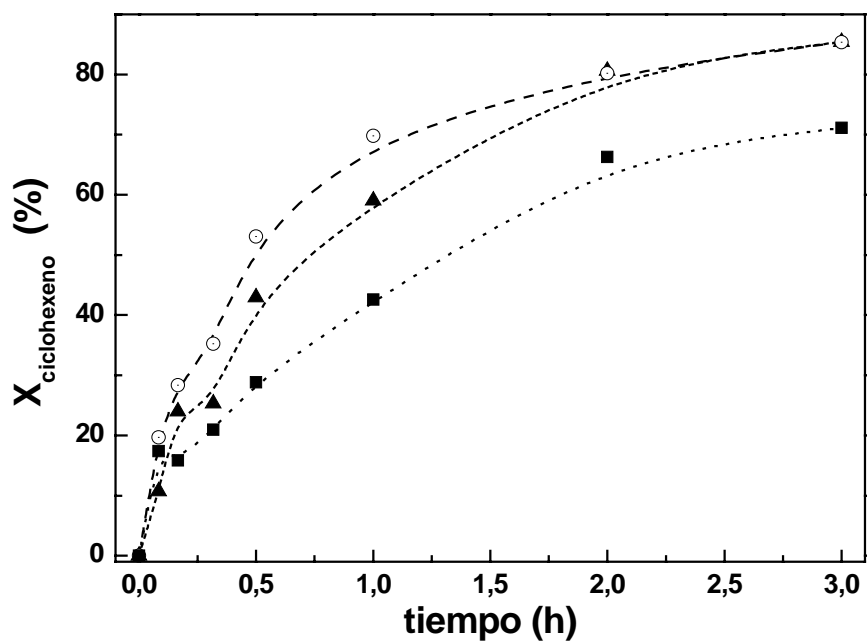
Para todas las relaciones Mg/Al ensayadas las curvas de desaparición de productos muestran pendientes similares, ciclohexeno, benzonitrilo y peróxido de hidrógeno. Asimismo se observa la aparición de epóxido de ciclohexeno que va acompañada de la aparición de benzamida, producto de la descomposición del benzonitrilo.

En las figuras 6-74 a 6-76 se muestra la conversión de ciclohexeno, el rendimiento a epóxido y la conversión de peróxido de hidrógeno para las tres relaciones Mg/Al ensayadas, en ellas se observa que conforme aumenta la relación Mg/Al el rendimiento en la epoxidación de ciclohexeno. Aunque existen pequeñas diferencias entre los resultados obtenidos para las relaciones 2,2 y 3,3. Tal y como sucedía en la descomposición de 2-propanol, los centros más básicos se encuentran asociados al magnesio en estos materiales derivados de la hidrotalcita. En la conversión de peróxido de hidrógeno si aparecen diferencias significativas en función de la relación Mg/Al, esta conversión está relacionada con dos procesos la epoxidación y la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno para formar agua.

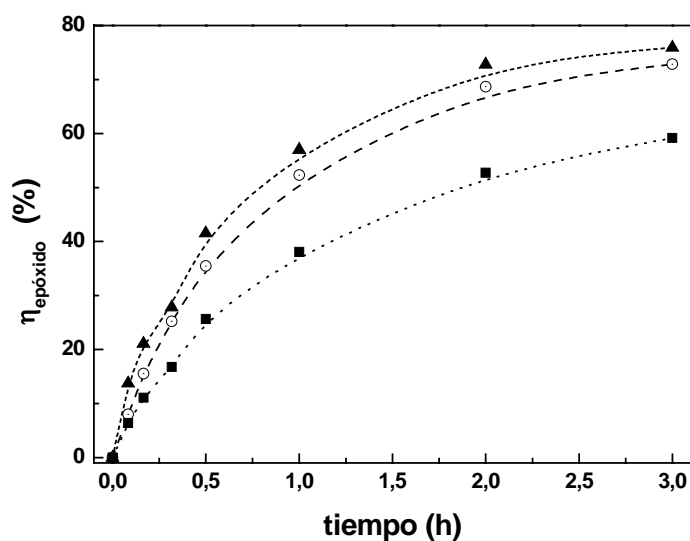


**Figura 6-73** Evolución de los reactivos y productos en la epoxidación en función de la relación Mg/Al (a) Mg/Al-f = 1,2, (b) Mg/Al-f=2,2, (c) Mg/Al-f=3,3: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (■), benzonitrilo (△), ciclohexeno (□), epóxido (○), benzamida (▼)

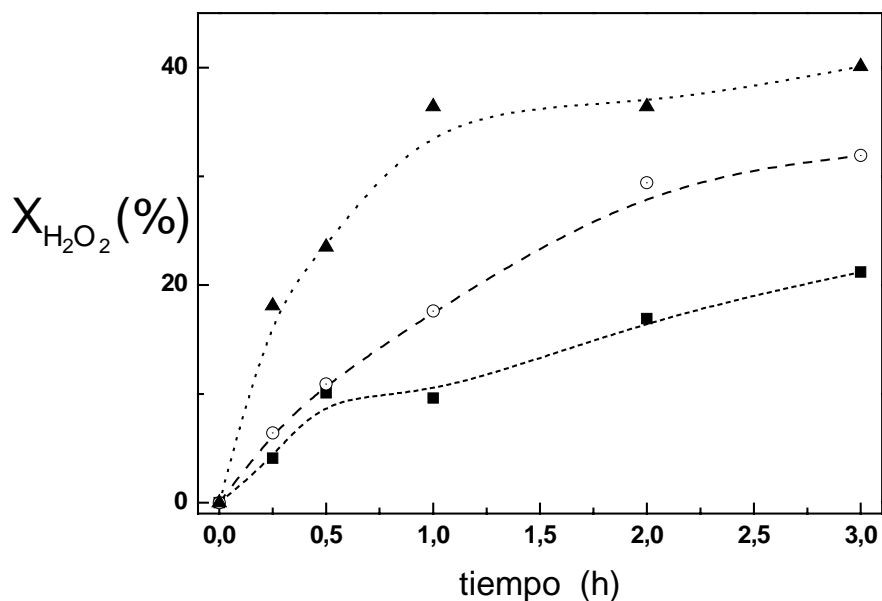




**Figura 6-74** Evolución de la conversión de ciclohexeno en función de la relación Mg/Al de los materiales derivados de la hidrotalcita: Mg/Al-f = 1,2 (■), Mg/Al-f = 2,2 (○) y Mg/Al-f = 3,3 (▲)



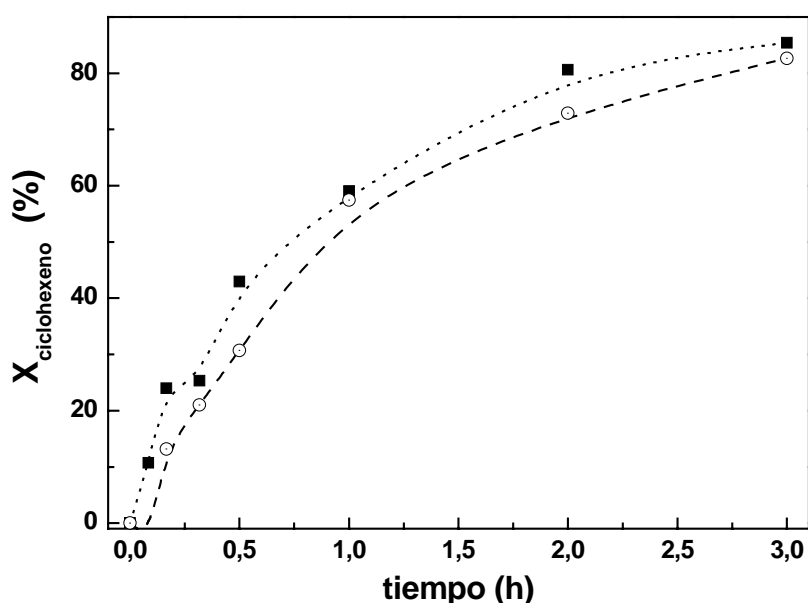
**Figura 6-75** Evolución del rendimiento de epóxido en función de la relación Mg/Al de los materiales derivados de la hidrotalcita Mg/Al-f = 1,2 (■), Mg/Al-f = 2,2 (○) y Mg/Al-f = 3,3 (▲)



**Figura 6-76** Evolución de la conversión de peróxido de hidrógeno en función de la relación Mg/Al de los materiales derivados de la hidrotalcita Mg/Al-f = 1,2 (■), Mg/Al-f = 2,2 (○) y Mg/Al-f = 3,3 (▲)

Con el fin de estudiar si la presencia de una mayor cantidad de agente precipitante (hidróxido sódico) en la síntesis de los materiales conducía a un material con mejores propiedades catalíticas, se realizó la epoxidación de ciclohexeno con el material denominado S - 9. Tal y como se determinó mediante la técnica de desorción térmica programada de  $CO_2$ , conforme aumenta la relación Mg/Al aumenta la cantidad de centros básicos del tipo Mg-O que aportan mayor fortaleza que los Al-O, lo que se correspondería con un aumento en las propiedades básicas de los sólidos, tabla 6-15.

Los resultados para la conversión de ciclohexeno de los materiales S - 1 (relación agente precipitante/suma de cationes=1,2) y S - 9 (relación agente precipitante/suma de cationes=2,2) aparecen en las figuras 6-77. No existen diferencias apreciables en los resultados para los dos materiales.



**Figura 6-77** Evolución de la conversión de ciclohexeno en función de la cantidad de agente precipitante en la síntesis de hidrotalcitas: Relación agente precipitante /cationes = 1,2 (■) y 2,2 (○)

Comparando estos resultados con los obtenidos para los materiales con diferente relación Mg/Al y teniendo en cuenta las relaciones Mg/Al finales de estos sólidos (tabla 6-37) se puede concluir que existe un máximo para la actividad catalítica de estos materiales para la relación Mg/Al inicial =5, relacionada con una relación final de 3,3. Por otra parte, el análisis por desorción térmica programada de CO<sub>2</sub> para los sólidos S - 1 y S - 9 no presenta grandes variaciones, tabla 6-18, siendo ligeramente superiores el número y fortaleza de los centros para el material S - 1, lo que se corresponde con su actividad catalítica en la epoxidación de ciclohexeno.

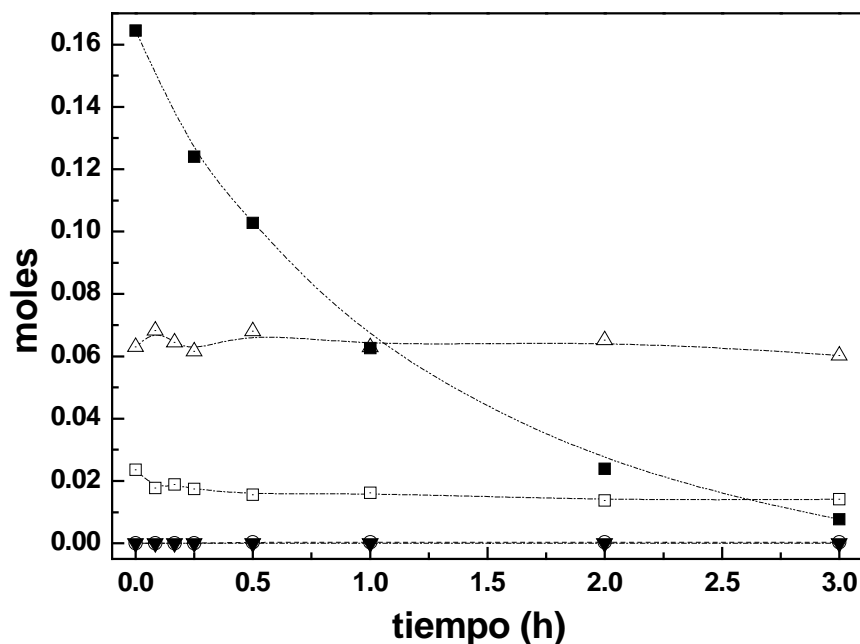
**Tabla 6-37** Resultados para las relaciones Mg/Al de síntesis y finales

Experimento	M <sub>2</sub> /M <sub>3</sub> -i	M <sub>2</sub> /M <sub>3</sub> -f
S - 7	3	1,2
S - 8	4	2,2
S - 1	5	3,3
S - 9	5	4,4

#### 6.4.5 Epoxidación con materiales tipo hidrotalcita con diferentes cationes

A fin de seleccionar materiales catalíticos derivados de la hidrotalcita con otros cationes en su estructura diferentes al magnesio y al aluminio, se ensayaron los sólidos tipo hidrotalcita obtenidos con composiciones Ni-Al ( S - 20) y Co-Al ( S - 17) en la epoxidación de ciclohexeno, tabla 5-16, experimentos E - 11 y E - 12 respectivamente.

En la figura 6-78 se muestra la evolución de los reactivos y productos para la epoxidación de ciclohexeno utilizando materiales de composición Ni-Al. Este sólido descompone preferentemente el peróxido de hidrógeno, en mayor grado que los catalizadores que contienen magnesio y aluminio, y epoxida el ciclohexeno de manera muy poco significativa.



**Figura 6-78** Evolución de los reactivos y productos en la epoxidación con un catalizador Ni-Al (a) metanol, (b) etanol, (c) 2-propanol: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (■), benzonitrilo (△), ciclohexeno (□), epóxido (○), benzamida (▼)

Los resultados para los materiales Co-Al son análogos a los del níquel. Al utilizar el sólido que contiene cobalto se observa únicamente la descomposición de peróxido de hidrógeno y no la epoxidación de ciclohexeno. Se descarta estos materiales Ni-Al y Co-Al como catalizadores en la epoxidación de ciclohexeno.

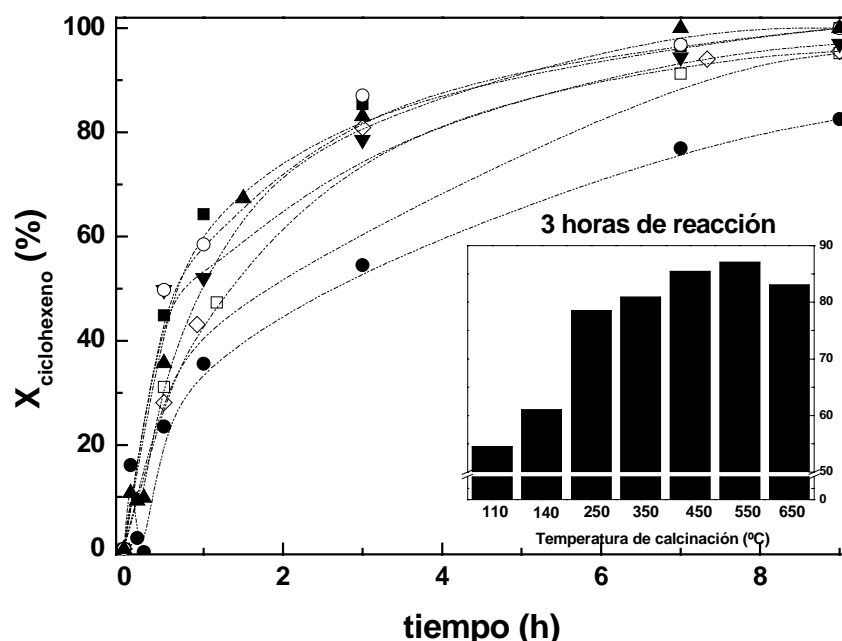
#### 6.4.6 Temperatura de calcinación del catalizador

El material tras a su síntesis se somete a un proceso de secado a 110°C, para eliminar el agua de lavado que se ha depositado sobre el mismo. Este material posee centros básicos de Brønsted en los octaedros de magnesio y aluminio que forman las láminas.

Previo a su utilización es necesario realizar la calcinación del sólido. De esta manera se obtiene un óxido mixto de magnesio y aluminio con una buena distribución de cationes en el mismo y unas excelentes condiciones como catalizador básico, basadas en los pares ácido-base de Lewis que presenta. Durante la descomposición del material se eliminan los carbonatos (en forma de  $\text{CO}_2$ ) y los grupos hidroxilo (como  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Se ensayaron seis catalizadores, el primero de ellos sin calcinar (solamente secado a 110°C) y el resto calcinados a temperaturas comprendidas entre 140 y 650°C, tabla 5-17, experimentos E - 13 a E - 19.

En la figura 6-79 se ha representado la variación de la conversión de ciclohexeno con el tiempo para estos catalizadores, así como la conversión obtenida para las tres horas de reacción para visualizar mejor los resultados. Se observa un incremento de la actividad del catalizador conforme aumenta la temperatura de calcinación del mismo hasta los 550°C; para una temperatura de 650°C se obtienen valores ligeramente inferiores a los de 550°C.



**Figura 6-79** Resultados para la conversión de ciclohexeno en función de la temperatura de calcinación de los materiales, sin calcinación (●), 140°C (□), 250°C (▼), 350°C (◇), 450°C (■), 550°C (○) y 650°C (▲)

De esta forma se pone de manifiesto la importancia de la calcinación del material tipo hidrotalcita sobre los resultados para la conversión de ciclohexeno.

En los materiales secados a 110°C se ha eliminado el agua de cristalización. El sólido presenta centros básicos Brønsted alojados en los octahedros Mg-OH y Al-OH, pero que son poco accesibles en este momento. En el intervalo de temperaturas 110°C a 200°C se elimina el agua interlaminar los centros básicos son más accesibles y aumenta la actividad catalítica de los sólidos. En los materiales calcinados a 250°C se observa un aumento de su área superficial (tabla 6-28), comienza la descomposición simultánea de carbonatos e hidroxilos (tabla 6-2) y los centros básicos de mayor fortaleza observados en el análisis de desorción térmica programada de CO<sub>2</sub> se desplazan a temperaturas inferiores (tabla 6-30). La descomposición de los carbonatos e hidroxilos supone un aumento del área superficial hasta los 350°C debida a la formación de canales para la eliminación de estos compuestos y en este intervalo de temperaturas empiezan a aparecer centros básicos de menor fortaleza que estarían asociados a bases de (Mg-O y Al-O) Lewis, a pesar de su menor fortaleza son los centros que obtienen mejores activades catalíticas en esta reacción de epoxidación. A esta temperatura de 350°C y a partir de los 200°C el sólido se compone de una mezcla de óxidos de estructura más bien irregular y amorfa. El aumento de temperatura de calcinación hasta los 550°C supone la descomposición completa de carbonatos e hidroxilos, se observa en el análisis de desorción térmica programada que desaparecen los centros de basicidad fuerte (asociados a los centros Brønsted) y sólo se muestran los relacionados con las bases de Lewis, pero con una mayor temperatura de desorción, que supone la aparición de centros de Lewis de mayor fortaleza (O<sup>2-</sup>). Los sólidos a esta temperatura son una mezcla de óxidos de mayor cristalinidad lo que supone una disminución en el área superficial. Los valores para el área superficial de los materiales a 650°C son inferiores a los obtenidos a 550°C, de igual manera a como sucede con la conversión de ciclohexeno aunque las diferencias son menos significativas conforme aumenta el tiempo de reacción.

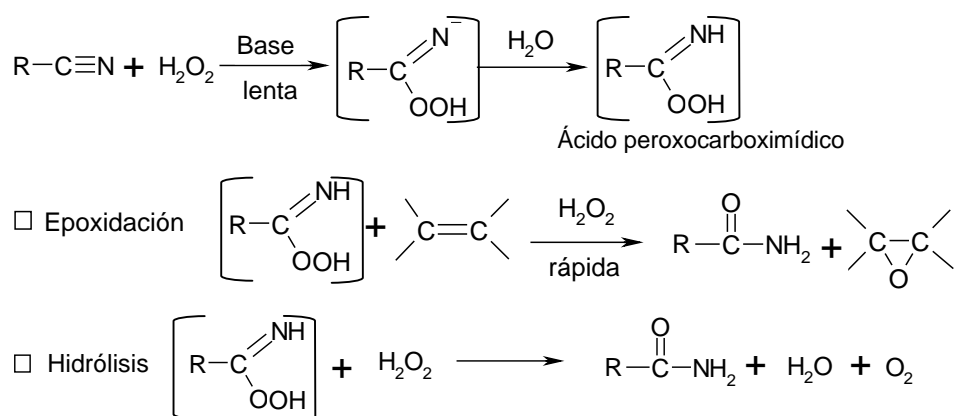
#### *6.4.7 Influencia de la naturaleza del agente activante*

La adición del agente activante es fundamental en la epoxidación de ciclohexeno en presencia de peróxido de hidrógeno y utilizando materiales derivados de la hidrotalcita como catalizadores. El agente activante interacciona con el peróxido de hidrógeno, que por sí mismo no es capaz de oxidar la olefina, formando un intermedio de reacción (ácido peroxocarboximídico) que es el verdadero oxidante de la reacción.

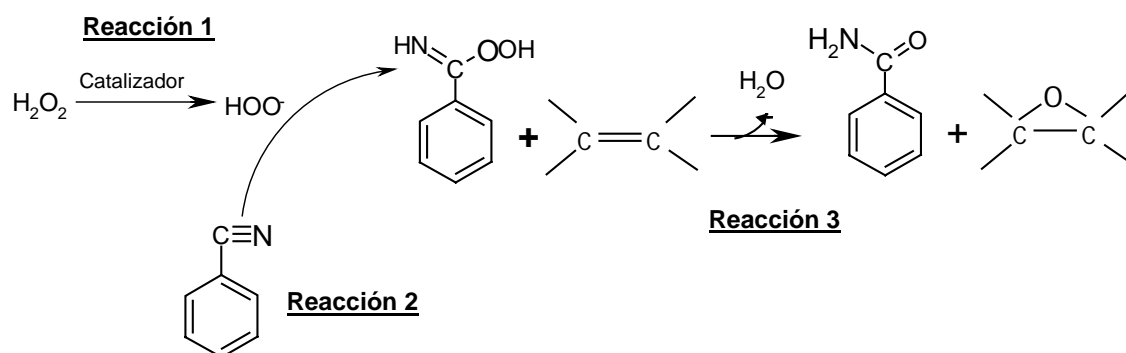
Esta habilidad de reaccionar con el peróxido de hidrógeno la poseen tanto los nitrilos como las amidas, pero la naturaleza del agente activante determina el rendimiento en la epoxidación.

El mecanismo de epoxidación con benzonitrilo y peróxido de hidrógeno fue descrito por primera vez por Payne, 1961 y así empleado por otros autores en sus trabajos como Palomeque, 2002, Aramendía, 2002. Este mecanismo comienza por una primera etapa rápida en la que el nitrilo en presencia de peróxido de hidrógeno y una base forma un compuesto intermedio, el ácido peroxocarboximídico, de gran reactividad lo que hace inviable su análisis. El ácido peroxocarboximídico es demasiado reactivo para ser aislado pero su existencia se ha comprobado por espectroscopia infrarroja (Vacque, 1996). En una segunda etapa el reactivo peroxocarboximídico reacciona con la olefina para formar la amida y el epóxido correspondientes, etapa que se ha denominado como epoxidación propiamente dicha.

En ausencia de una olefina, el intermedio peroxocarboximídico reacciona con un segundo mol de peróxido de hidrógeno en una reacción de hidrólisis para formar la amida correspondiente, según el siguiente esquema de reacción.



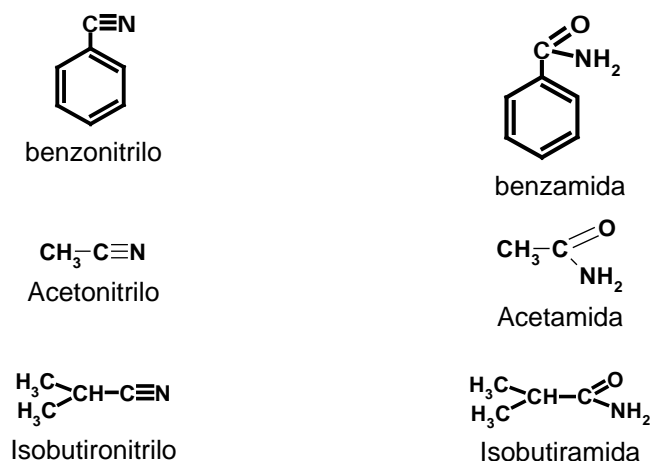
De forma más detallada en la figura 6-80 se esquematiza en el mecanismo de reacción con el catalizador, donde se observa la producción del radical  $\text{HOO}^\cdot$  mediante el ataque del catalizador al peróxido de hidrógeno (reacción 1). Este ión es el que reacciona con el benzonitrilo para formar el ácido peroxocarroximídico (reacción 2) que en presencia de la olefina origina el epóxido y la benzamida como productos de reacción (reacción 3).



**Figura 6-80** Mecanismo en la epoxidación de olefinas con peróxido de hidrógeno y agente activante, nitrilos o amidas.

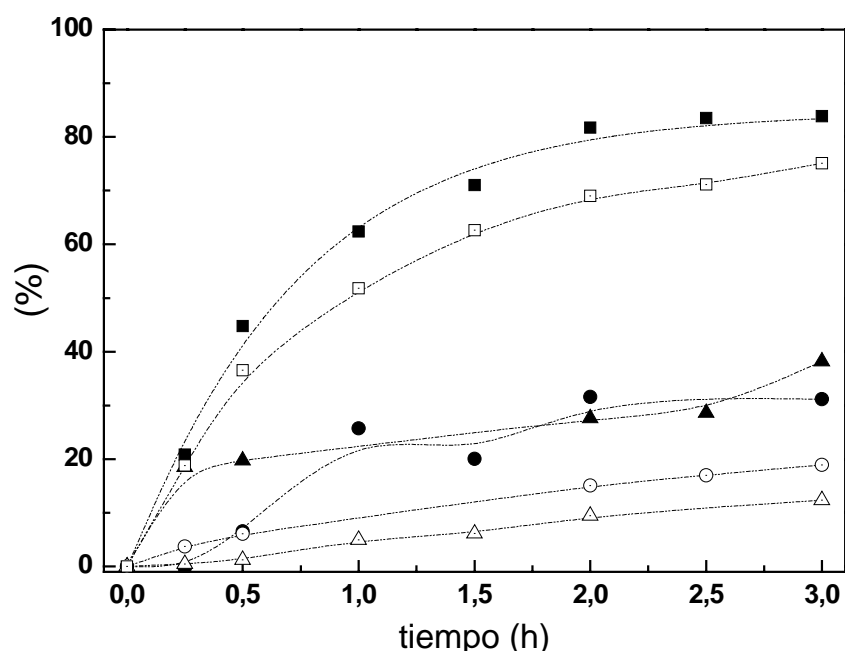
Algunos autores han estudiado la importancia de la naturaleza del agente activante como M. L. A. Von Holleben, 2001, que ensayaron la epoxidación de dos olefinas, ciclohexeno y R-(+)-limoneno con bicarbonato sódico como catalizador, utilizando diferentes agentes activantes: acetonitrilo, tricloroacetonitrilo, benzonitrilo, 3-cianopiridina, 1-naftonitrilo y 9-antracenonitrilo; los disolventes utilizados son metanol, agua y una mezcla de agua/diclorometano. Cuando los autores emplean metanol como disolvente se observa el siguiente orden decreciente para el rendimiento a epóxido de ciclohexeno: benzonitrilo > acetonitrilo > 3-clorobenzonitrilo > 3-cianopiridina > 3-cianopiridina > 1-naftonitrilo > 9-antracenonitrilo. (Von Holleben, 2001).

En el presente trabajo se han ensayado diferentes agentes activantes, nitrilos: benzonitrilo, isobutironitrilo y acetonitrilo y sus correspondientes amidas: benzamida, isobutiramida y acetamida, cuyas fórmulas moleculares aparecen en la figura 6-81. Los resultados para la conversión de ciclohexeno se incluyen en la figura 6-82 (experimentos E - 20 a E - 25, tabla 5-18).



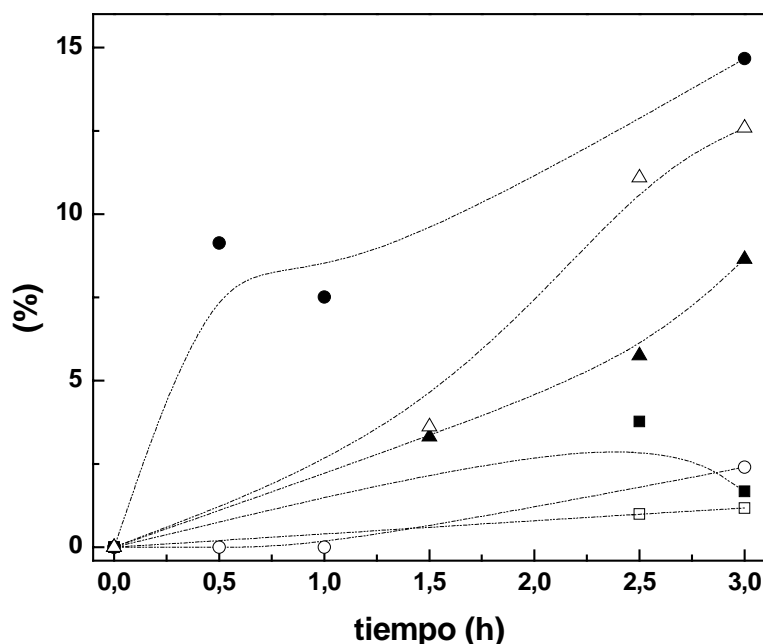
**Figura 6-81** Agentes activantes utilizados en la epoxidación de ciclohexeno

En la figura 6-82 se presenta la conversión de ciclohexeno y el rendimiento de epóxido obtenidos con los agentes activantes ensayados que contienen grupos nitrilos. Se observa un aumento en la actividad de estos compuestos en el orden isobutironitrilo > acetonitrilo > benzonitrilo. Los agentes activantes con nitrilos que contienen protones ácidos en la posición  $\alpha$  proporcionan bajos rendimientos en la epoxidación de ciclohexeno, más de un 50% inferiores a los obtenidos por el benzonitrilo. Estos resultados se deben a que los carbaniones formados a partir de estos dos nitrilos son fuertemente adsorbidos por los centros básicos de la hidrotalcita. De este modo el resto de nitrilos sin protones ácidos en  $\alpha$  proporcionan elevadas conversiones (Aramendia, 2001).



**Figura 6-82** Resultados para la epoxidación de ciclohexeno en función del agente activante con nitrilos:  $X_{\text{ciclohexeno}}$ -benzonitrilo (■),  $\eta_{\text{epóxido}}$ -benzonitrilo (□),  $X_{\text{ciclohexeno}}$ -isobutironitrilo (●),  $\eta_{\text{epóxido}}$ -isobutironitrilo (○),  $X_{\text{ciclohexeno}}$ -acetonitrilo (▲),  $\eta_{\text{epóxido}}$ -acetonitrilo (△)

El empleo de amidas como agentes activantes en la epoxidación de ciclohexeno proporciona rendimientos bastante inferiores a los obtenidos con los nitrilos. El orden para la actividad catalítica de cada uno de ellos es: isobutiramida > acetamida > benzamida, que es el inverso que en el caso de los nitrilos.



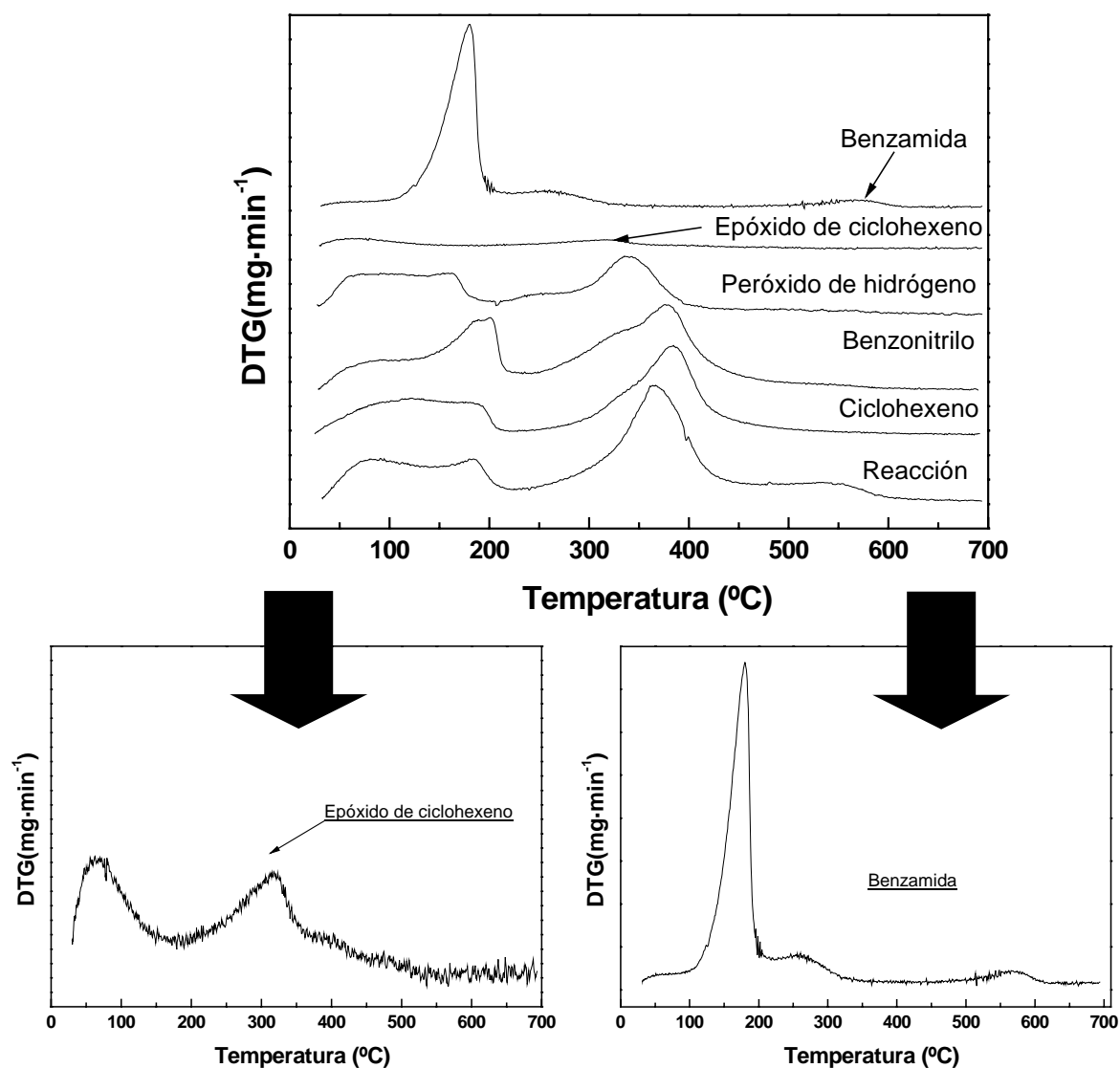
**Figura 6-83** Resultados para la epoxidación de ciclohexeno en función del agente activante con nitrilos: X<sub>ciclohexeno</sub>-benzamida (■), η<sub>epóxido</sub>-benzamida (□), X<sub>ciclohexeno</sub>-isobutiramida (●), η<sub>epóxido</sub>-isobutiramida (○), X<sub>ciclohexeno</sub>-acetamida (▲), η<sub>epóxido</sub>-acetamida (△)

A partir de los resultados obtenidos se puede extraer como conclusión, que los nitrilos se comportan mejor como agentes activantes que las amidas, siendo el benzonitrilo el mejor de todos los nitrilos ensayados. Con las amidas se obtienen resultados inferiores o nulos como en el caso de la benzamida.

Para identificar el intervalo de descomposición de cada compuesto se realizaron una serie de experimentos de adsorción de cada uno de ellos con el catalizador y en presencia de metanol y para un tiempo igual a 3 horas. El análisis termogravimétrico para cada uno de estos sólidos comparado con el obtenido tras una reacción de tres horas se muestra en la figura 6-84.

El metanol y el agua se eliminan para temperaturas inferiores a los 200°C. El peróxido de hidrógeno, el ciclohexeno, el benzonitrilo y el epóxido de ciclohexeno se eliminan en el intervalo 200 a 450°C. La benzamida se elimina en el intervalo 400-600°C.

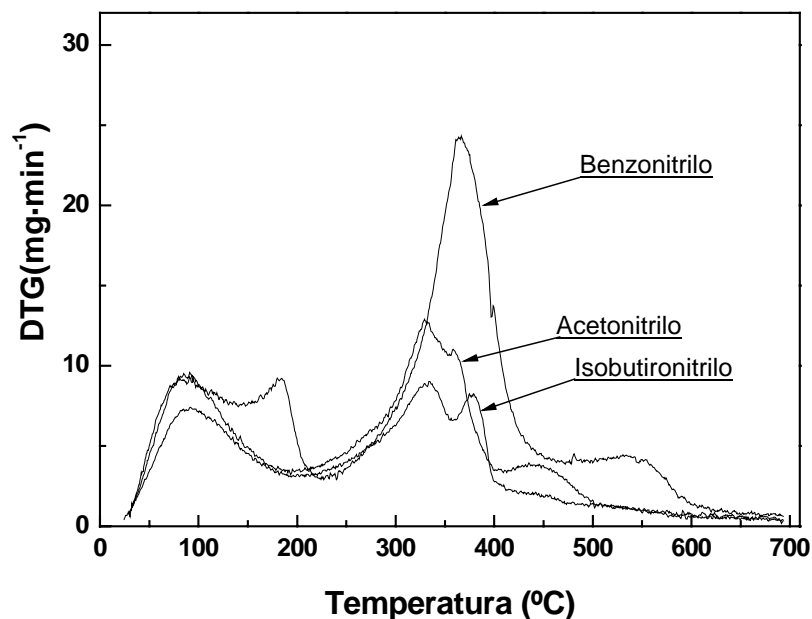




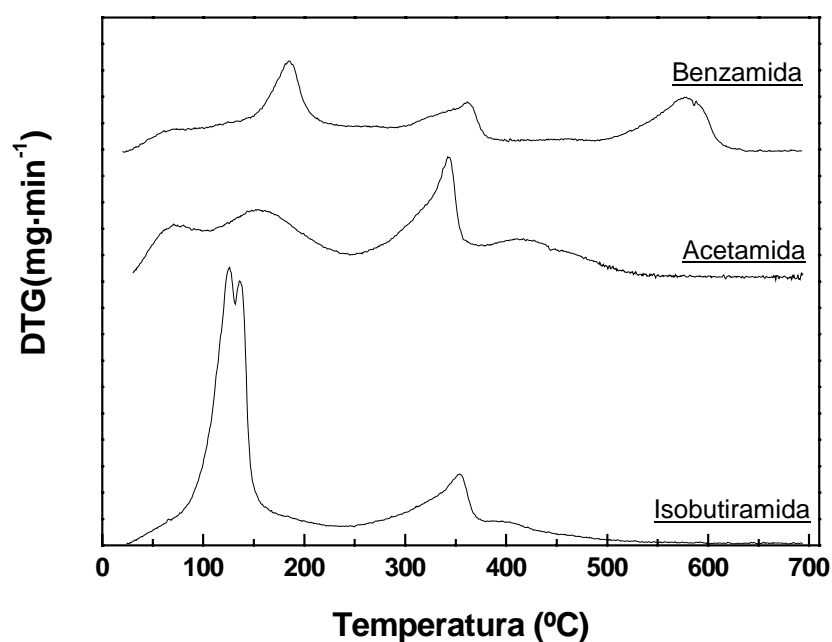
**Figura 6-84** Análisis termogravimétrico de los diferentes sólidos obtenidos en los experimentos de adsorción para cada compuesto

Para estudiar la composición de los catalizadores después de la reacción, se han analizado los sólidos recuperados de cada una de las reacciones con los diferentes agentes activantes. En las figuras 6-85 y 6-86, se presenta el análisis termogravimétrico de los mismos.

Se observa que conforme aumenta el rendimiento para cada agente activante la adsorción de reactivos y productos es mayor sobre el catalizador en el caso de los nitrilos, cuyos análisis termogravimétricos son similares. Los productos que se eliminan a mayores temperaturas corresponden a las amidas formadas: 300-400°C para la isobutiramida, 380-500°C la acetamida y para la benzamida 450-600°C.



**Figura 6-85** Análisis termogravimétrico del sólido recuperado tras la epoxidación utilizando nitrilos como agente activante



**Figura 6-86** Análisis termogravimétrico del sólido recuperado tras la epoxidación utilizando amidas como agente activante

Para cada sólido recuperado de una reacción con amidas, el análisis termogravimétrico es diferente. Se distinguen las descomposiciones de cada amida antes comentadas y la de los reactivos y productos. En el intervalo de eliminación de agua y metanol (hasta los 200°C) se observan diferencias apreciables para cada sólido.

Así mismo se ha intentado determinar la presencia de ácido peroxocarroximídico en la epoxidación de ciclohexeno utilizando benzonitrilo. Mediante la técnica de yodometría se mide la concentración de peroxo compuestos, que contienen (HOO<sup>•</sup>) y a partir de la

espectroscopía ultravioleta de reacción con un compuesto de titanio (apartado 9.3.4) se obtiene la concentración sólo de peróxido de hidrógeno, la diferencia entre ambas técnicas permitiría determinar la concentración de ácido peroxocarboximídico. Los valores medidos para la concentración de peroxo compuestos y de peróxido de hidrógeno resultaron idénticos de manera que se concluyó que el ácido peroxocarboximidico es un producto intermedio muy reactivo no observable en el medio de reacción.

#### 6.4.8 Influencia de la naturaleza del disolvente en la epoxidación de ciclohexeno

La gran mayoría de las reacciones químicas se llevan a cabo en disolución. El disolvente realiza diferentes funciones en las mismas, solvata los reactivos y productos de modo que se forma una disolución, lo que facilita la colisión entre los reactivos para transformarse en productos. El disolvente además proporciona un control de la temperatura amortiguando su variación, bien por la absorción de la energía provocada por una reacción exotérmica o bien para aumentar la energía de la colisión de las partículas. Un disolvente debe cumplir los siguientes requisitos: ser inerte en las condiciones de reacción, disolver los reactivos y los productos, poseer un punto de ebullición adecuado y ser fácilmente separable una vez finalizada la reacción.

En la caracterización de un disolvente se utilizan las siguientes propiedades físico-químicas:

- ❑ Momento dipolar,  $\mu$ . El momento dipolar cuantifica el desplazamiento de carga de un enlace covalente polar. De manera general, el momento dipolar de una molécula resulta de sumar todas las polaridades de los enlaces individuales, las cargas formales y las contribuciones de los pares electrónicos no compartidos. En los disolventes orgánicos, el momento dipolar permanente varía desde 0 a 5,5 debyes, incrementándose su valor desde los hidrocarburos hasta los disolventes que contienen grupos polares.
- ❑ Constante dieléctrica ( $\epsilon$ ). La polaridad de los disolventes suele expresarse en términos de su constante dieléctrica, que mide la capacidad de un disolvente para aislar una carga y orientar sus dipolos. Su valor varía desde 2 (hidrocarburos) hasta 78,5 (agua).
- ❑ Constante autoprotolítica ( $K_{ap}$ ): En varios documentos la IUPAC ha resaltado la importancia de la constante de autoprotólisis tanto en disolventes no acuosos como en disolventes mixtos. El valor de esta constante determina el “rango normal de pH” en cada disolvente y viene dado como  $pK_{ap}$ .

Para medir la polaridad de un disolvente se utilizan: el momento dipolar, la constante dieléctrica y la miscibilidad en agua. Las moléculas con valores elevados para los momentos dipolares y las constantes dieléctricas se consideran polares.

En bibliografía se encuentran diferentes clasificaciones para los disolventes, entre las cuales destacan:

#### Clasificación de Reichardt, 1988

Esta clasificación se fundamenta en la polaridad y las propiedades ácido-básicas de los disolventes y se resume de la forma:

Denominación	Ejemplo
No polares	Hexano, tetraclorometano
Baja polaridad	Tolueno, cloroformo

Dipolar aprótico	Acetona, N,N-dimetilformamida
Próticos y protogénicos	Etanol, nitrometano
Básicos	Piridina, 1,2-diaminoetano
Ácidos	3-metilfenol, ácido butanoico

#### Clasificación de Kolthoff, 1974 y Reichardt, 1988

Está basada en la polaridad que se define a partir de la constante dieléctrica,  $\epsilon$ , el momento dipolar,  $\mu$  y la capacidad donadora de hidrógenos  $E^N_T$ . Los disolventes se dividen en las siguientes clases:

Denominación	$\epsilon$	$\mu$ $10^{-30}$ C·m	$E^N_T$	Ejemplos
Apolar aprótico	< 15	< 8,3	0,0-0,3	Hidrocarburos, hidrocarburos halogenados, aminas terciarias
Polar aprótico débil	< 15	< 8,3		Éteres, ésteres, piridina, aminas primarias y secundarias
Aprótico dipolar	< 15	< 8,3	0,3-0,5	Cetonas, nitrilos, nitrocompuestos, aminas N,N-sustituidas, sulfóxidos
Prótico			0,5-1,0	Agua, alcoholes, aminas monosustituidas, ácidos carboxílicos, amoníaco

#### Clasificación de Parker, 1969

Se fundamenta en la acidez o basicidad de los disolventes relativa al agua y clasifica los disolventes como:

Denominación	Acidez/basicidad relativa	Ejemplos
Prótico neutro	Bastante fuerte	Agua
Protogénico	Más ácido que el agua	Ácido sulfúrico
Protófilico	Más básico que el agua	Amoníaco
Aprótico, protófilico	Más básico y menos ácido que el agua	Tetrahidrofurano
Aprótico, protófilico	Bastante débil	Acetonitrilo
Aprótico, inerte	Bastante débil	Tetracloruro de carbono

#### Clasificación de Chastrette, 1974, 1979

Basada en las capacidades como donadores de pares electrónicos y de puentes de hidrógeno.

Denominación	Ejemplos
Apolar, aprótico, donador de pares electrónicos	Aminas, éteres
Polar débil, aprótico, aromático	Acetofenona, anisol
Apolar, aprótico, aromático	Benceno, hidrocarburos aromáticos sustituidos
Aprótico dipolar	Nitrometano, acetonitrilo
Polar fuerte, aprótico	Benzonitrilo, dimetilsulfóxido
Polar fuerte, aprótico polarizable	Hexametil fosforamida
Puentes de hidrógeno	Alcoholes, alcohol-éter
Puentes de hidrógeno fuertes	Agua, formamida
Miscelánea	Cloroformo, disulfuro de carbono

Siguiendo los principios de la química fina, lo ideal sería prescindir del disolvente, lo cual es del todo imposible dada la naturaleza de la mezcla de reacción. El agua, según estos principios, es un excelente disolvente pero es inadecuado para este sistema. Por otra parte se podría seleccionar el benzonitrilo como disolvente, además de cómo agente activante, pero en este sistema no es miscible el ciclohexeno.

Es fundamental la adición de disolventes en la epoxidación de ciclohexeno por varias razones, la primera es que en el medio de reacción se encuentran compuestos de muy distinta polaridad: el ciclohexeno que posee un carácter fuertemente apolar frente al agua o el benzonitrilo y la segunda la escasa solubilidad de las amidas aromáticas que se forman en agua. Los disolventes utilizados se clasifican del siguiente modo:

**Tabla 6-38** Clasificación de los disolventes utilizados

Naturaleza del disolvente	Disolvente
Próticos	Metanol Etanol Isopropanol 1,2-propanodiol
Prótico fuerte	Agua
Apróticos polares	N,N-dimetilformamida Acetonitrilo Benzonitrilo
Apróticos apolares	n-hexano diisopropil éter

Las propiedades físico-químicas de estos disolventes se detallan en la tabla 6-39.

**Tabla 6-39** Propiedades físico-químicas de los disolventes utilizados

Disolvente	P <sub>ebullición</sub> °C	$10^{-30} \mu^a$ C·m	$\epsilon^b$	AN <sup>c</sup>	DN <sup>d</sup> Kcal·mol <sup>-1</sup>	$\delta^e$ MPa <sup>1/2</sup>	Polaridad <sup>f</sup>
Acetonitrilo	81,6	13,08	35,9	18,9	14,1	24,3	6,2
Acetato de etilo	77,1	5,94	6,0	-	17,1	18,6	4,3
Agua	100	6,15	81	54,8	18,0	47,9	9,0
Benzonitrilo	191,1	13,14	25,5	-	11,9	21,9	4,6
Diisopropiléter	68,5	4,2	3,8	-	19,0	14,3	2,4
Etanol	78,3	5,64	25,7	37,1	32,0	26,0	5,2
Isopropanol	82,3	5,3	19,9	33,5	36,0	23,5	3,9
Metanol	64,7	5,67	32,7	41,5	18,0	29,7	6,6
N,N-dimetilformamida	153	12,74	36,7	16,0	26,6	24,7	6,4
n-hexano	69	0	1,9	0,0	0,0	14,9	0,1
1,2-propanodiol	187,8	7,34	32	38,7		25,8	

<sup>a</sup>momento dipolar, líquido a 25°C

<sup>b</sup>constante dieléctrica a 20°C

<sup>c</sup>relacionado con la acidez de Lewis de un disolvente, aceptor de pares de electrones

<sup>d</sup>caracteriza la capacidad como nucleófilo de un disolvente, valores calculados experimentalmente por Gutman por reacción con pentacloruro de antimonio, relacionado con la basicidad de Lewis

<sup>e</sup>parámetro de solubilidad de Hildebrand a 25°C

<sup>f</sup>índice de polaridad, escala Snyder, escala Rohrschneider

Cuanto más se asemejen los valores de solubilidad de Hildebrand, los disolventes serán más miscibles entre ellos.

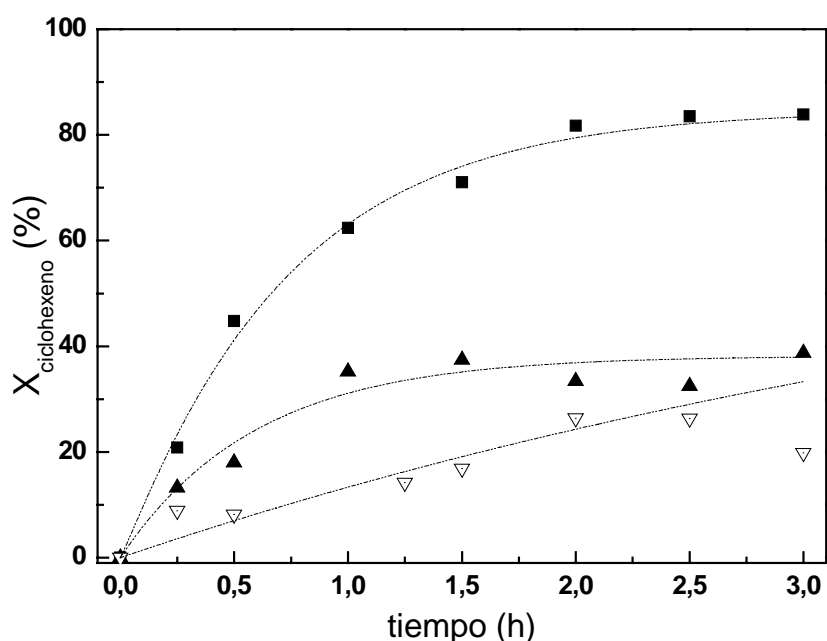
Por ello se trata de encontrar un disolvente en el que compuestos polares y apolares sean miscibles. Se descartan como disolventes por la no miscibilidad de la mezcla de reacción: agua, acetato de etilo, hexano, benzonitrilo y 1,2-propanodiol. Es decir los disolventes fuertemente apolares, tales como el hexano, el diisopropiléter o el acetato de etilo o bien fuertemente polares como el agua o el 1,2-propanodiol no son viables como disolventes de esta reacción. El benzonitrilo debido a su inmiscibilidad en agua también es descartado. Por lo tanto son únicamente los disolventes polares próticos y apróticos los que se ensayan en la epoxidación de ciclohexeno, cuyos resultados aparecen en la tabla 5-19.

Por todo lo anterior se ensayó con disolventes de diferente naturaleza, próticos : metanol, etanol y isopropanol, apróticos polares: N,N-dimetilformamida y acetonitrilo, apróticos apolares: n-hexano y diisopropiléter, como aprótico apolar, el benzonitrilo y con el agua como disolvente prótico polar.

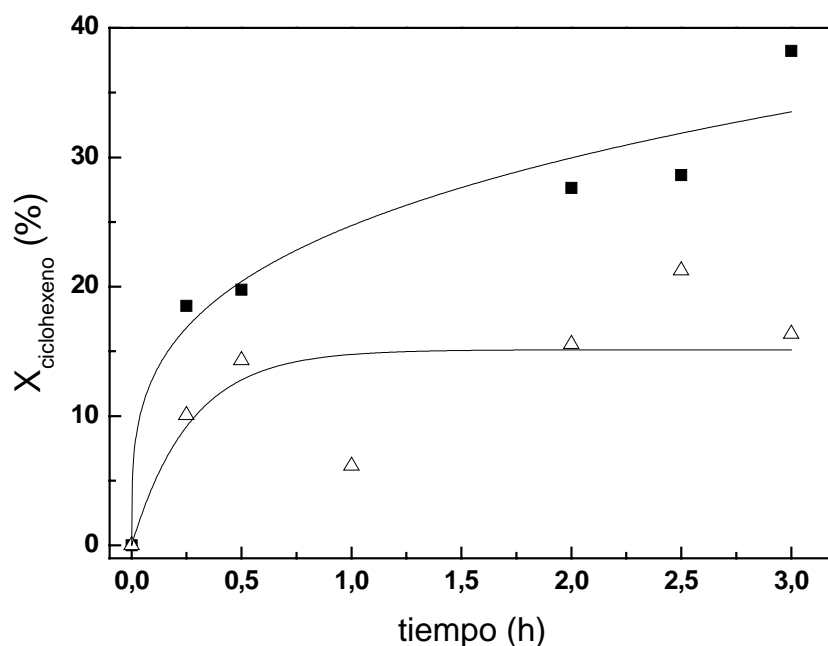
A continuación se muestra la conversión de ciclohexeno para cada uno de los disolventes ensayados, los resultados para los alcoholes aparecen en la figura 6-87 y para los disolventes polares apróticos se detallan en la figura 6-88.

Los alcoholes, disolventes próticos que forman puentes de hidrógeno, se muestran como los mejores disolventes para la epoxidación de ciclohexeno, destacando el metanol entre ellos y obteniéndose un orden para la conversión de ciclohexeno como sigue: metanol>etanol>isopropanol. Este fenómeno puede ser explicado en base al incremento electrofílico y la fuerza estérica de la especie.

Del grupo de los disolventes apróticos polares, el acetonitrilo obtiene mejores resultados que la N,N-dimetilformamida.



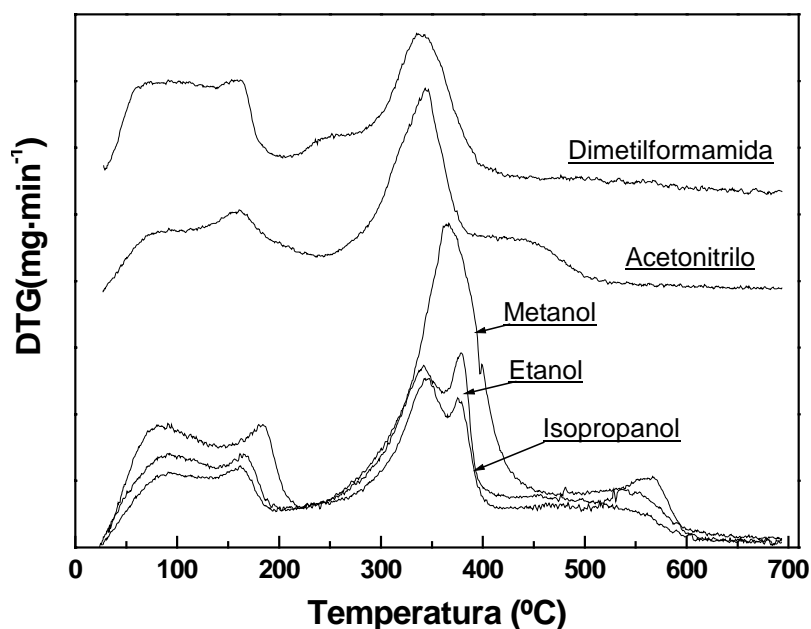
**Figura 6-87** Conversión de ciclohexeno con diferentes alcoholes: metanol (■), etanol (▲), isopropanol (▽)



**Figura 6-88** Conversión de ciclohexeno con disolventes apróticos apolares acetonitrilo (■) y N,N-dimetilformamida (△)

Algunos autores han trabajado con estos disolventes en epoxidaciones como Ding (2004), que utilizó acetonitrilo como disolvente y Ziolek (2004) que empleó algunos alcoholes y acetonitrilo en la epoxidación con otro catalizador.

Se han analizado los supproductos formados en la epoxidación de ciclohexeno con cada uno de los disolventes mediante el análisis termogravimétrico de los sólidos recuperados de cada reacción, figuras 6-89.



**Figura 6-89** Análisis termogravimétrico del sólido recuperado tras la epoxidación para cada disolvente

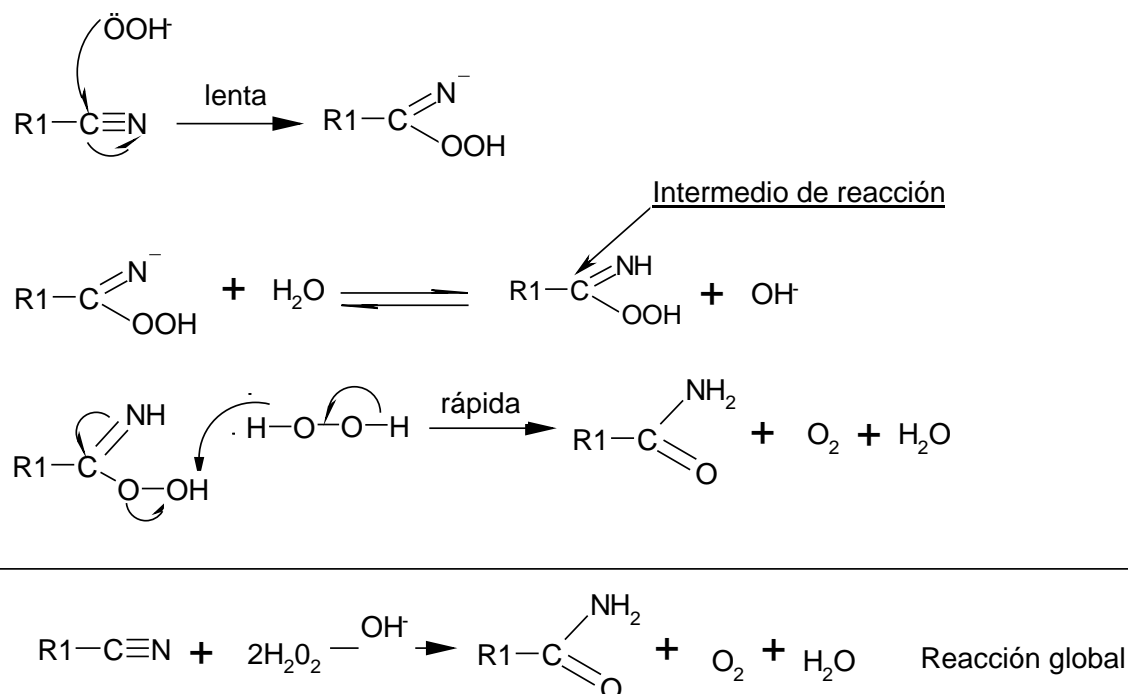
En este caso se observan los mismo intervalos de temperaturas mostrados en el caso de los sólidos recuperados con diferentes agentes activantes.

### 6.4.9 Estudio cinético de la epoxidación de ciclohexeno

#### Hidrólisis de nitrilos

Se ha descrito la hidrólisis de nitrilos hasta las correspondientes amidas que se produce en medio básico y en presencia de peróxido de hidrógeno según el mecanismo que aparece en la figura 6-90.

El anión hidroperóxido que se obtiene por la abstracción de un protón del peróxido de hidrógeno es muy reactivo en presencia de nitrilos. Este anión ataca al carbón del grupo nitrilo mediante una reacción de velocidad lenta y que por lo tanto que determina la velocidad de reacción global. Esta reacción es seguida por una reacción rápida para transformarse en el ácido peroxocarbimídico, el cual reacciona con el peróxido de hidrógeno para formar la amida, producto final del proceso. La reacción del ión hidroperóxido con benzonitrilo se ha descrito como cuatro veces más rápida que con el ión hidróxido, de manera que los sólidos que tengan una gran capacidad de producción de aniones hidroperóxido serán muy activos en la hidrólisis de nitrilos.

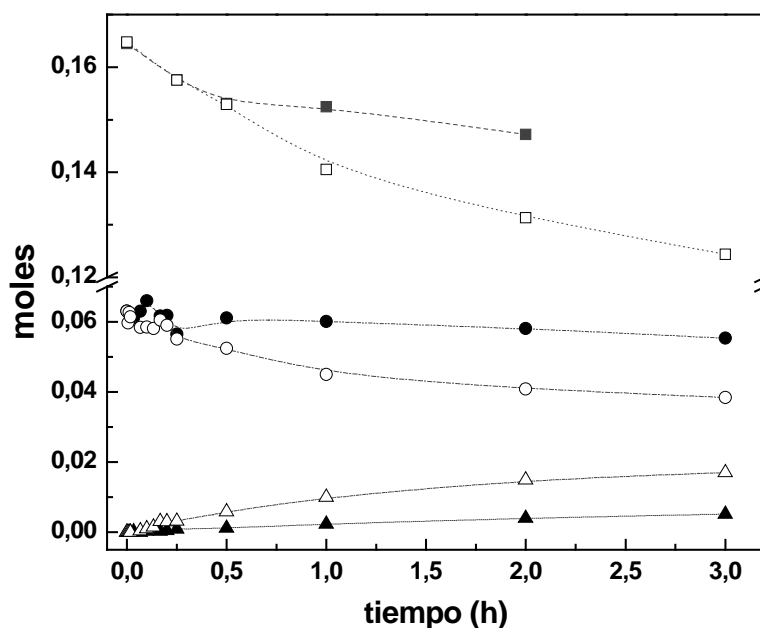


**Figura 6-90** Mecanismo para la hidrólisis de nitrilos

Esta reacción de hidrólisis de nitrilos y el intermedio de reacción que se forma son los responsables de la epoxidación de olefinas.

Se llevó a cabo un experimento de hidrólisis de benzonitrilo (E - 37, tabla 5-22). Los resultados se compararon con un experimento de epoxidación (E - 20, tabla 5-18). Los resultados de ambos experimentos se presentan en la figura 6-91, en la que se observa que el consumo de peróxido de hidrógeno y benzonitrilo es bastante inferior en los experimentos de hidrólisis, del mismo modo que lo es la producción de benzamida.

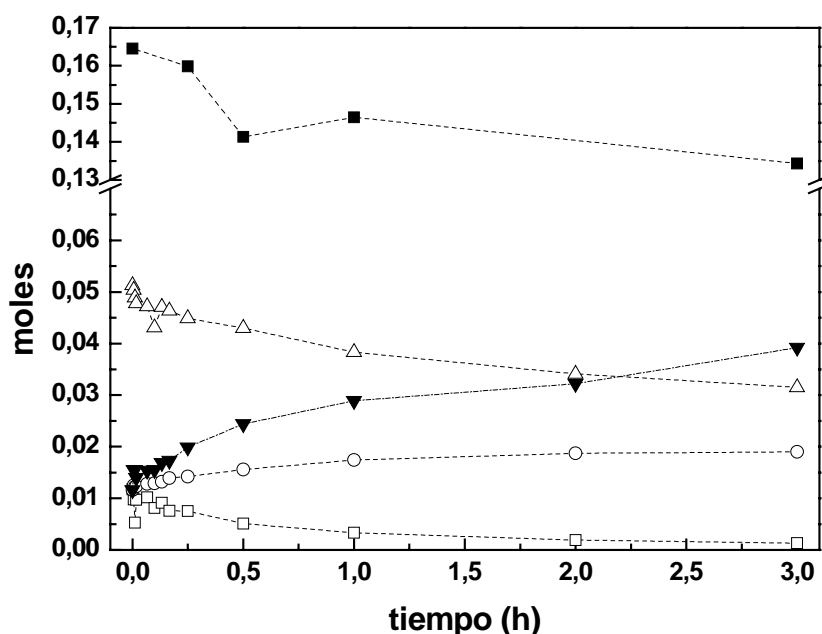




**Figura 6-91** Evolución de los reactivos y productos en la hidrólisis de benzonitrilo  $\text{H}_2\text{O}_2$ -hidrólisis (■),  $\text{H}_2\text{O}_2$ -epoxidación (□), benzonitrilo-hidrólisis (●), benzonitrilo-epoxidación (○), benzamida-hidrólisis (▲), benzamida-epoxidación (△)

#### Presencia de epóxido de ciclohexeno en la mezcla de reacción

Para comprobar si la reacción de epoxidación de ciclohexeno era o no reversible, se realizó un experimento (E - 38) que se detalla en la tabla 5-23, en el cual se adicionaba epóxido de ciclohexeno en el medio de reacción a tiempo inicial.



**Figura 6-92** Evolución de reactivos y productos con adición de epóxido de ciclohexeno  $\text{H}_2\text{O}_2$  (■), benzonitrilo (△), ciclohexeno (□), epóxido (○), benzamida (▼)

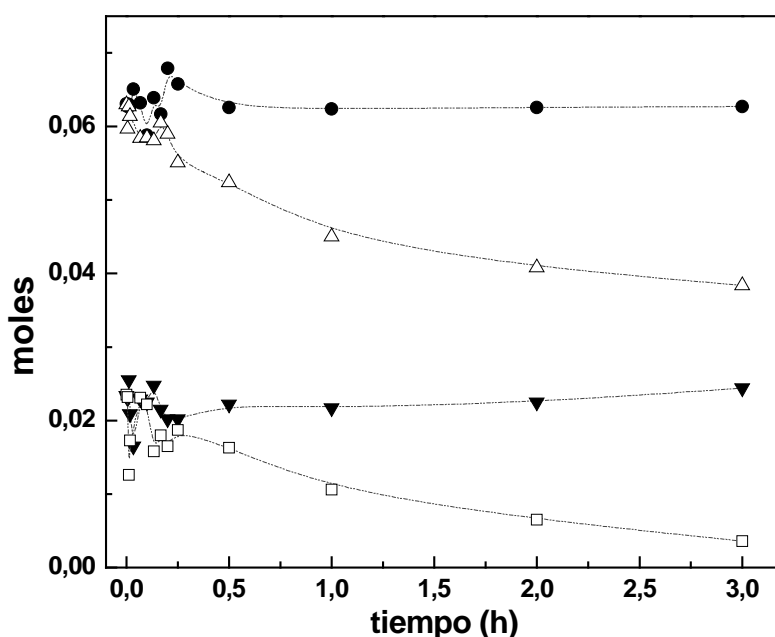
Se observa que no existe disminución en la epoxidación de ciclohexeno tras la adición de epóxido, ya que se alcanzan concentraciones similares a las obtenidas en el experimento E -

20 realizado en las mismas condiciones, de manera que se puede afirmar que la reacción no es reversible.

### Adsorción de los reactivos sobre el catalizador

Con objeto de establecer el posible fenómeno de adsorción-desorción de los reactivos sobre el sólido catalítico en la epoxidación de ciclohexeno, se llevó a cabo el seguimiento de los reactivos de la reacción en un proceso realizado sin peróxido de hidrógeno para poder separar el efecto de la reacción del de adsorción-desorción, tabla 5-24. En el experimento de adsorción, para generar una polaridad semejante a la del medio de reacción se añadieron 15,984 g de agua, la misma cantidad que de peróxido de hidrógeno en un experimento de epoxidación.

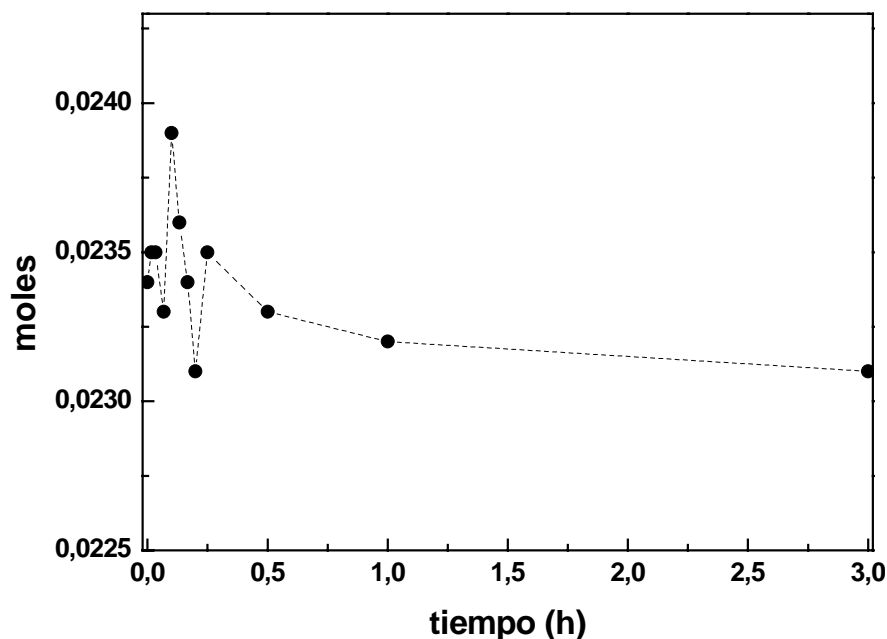
En la figura 6-93 se comparan los resultados para la evolución de los moles de ciclohexeno y benzonitrilo en un experimento de epoxidación y en el experimento de adsorción. Se observa que cuando no hay peróxido de hidrógeno en el medio, para tiempos cortos, menores de 15 minutos, que existe una disminución en los moles de reactivos con un aumento posterior debido a una desorción de los mismos de la superficie del catalizador. A partir de los 15 minutos, los moles se mantienen constantes, alcanzándose un equilibrio en el sistema de reacción. Cuando existe peróxido de hidrógeno se observa este mismo fenómeno sin que se detecten los productos de reacción.



**Figura 6-93** Resultados para la adsorción de reactivos sobre el catalizador, benzonitrilo-adsorción (●), benzonitrilo-reacción (△), ciclohexeno-adsorción (▼), ciclohexeno-reacción (□)

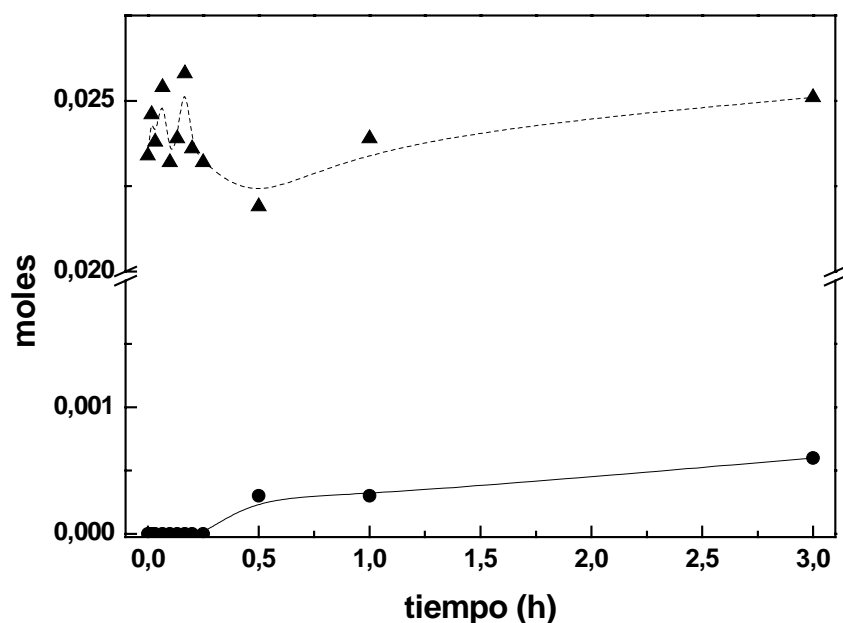
### Adsorción de los productos de la reacción

Para conocer la posible adsorción de los productos de la reacción sobre el catalizador, de manera análoga se realiza un experimento de adsorción-desorción de los mismos: epóxido de ciclohexeno y benzamida, es por ello que se añaden sobre los productos sobre el medio de reacción y el catalizador. En la figura 6-94 se observa como a tiempos cortos el epóxido de ciclohexeno se adsorbe sobre el catalizador y sólo a la hora del experimento comienza a desorberse el producto y alcanzar su valor inicial.



**Figura 6-94** Resultados para la adsorción de epóxido sobre el catalizador

Respecto al otro producto de reacción, la benzamida, en la figura 6-95, se observa que hasta la primera hora no se recupera el valor inicial para la cantidad de benzamida. Por otra parte se observa que a partir de la primera media hora se forma benzonitrilo en presencia del catalizador tipo hidrotalcita.



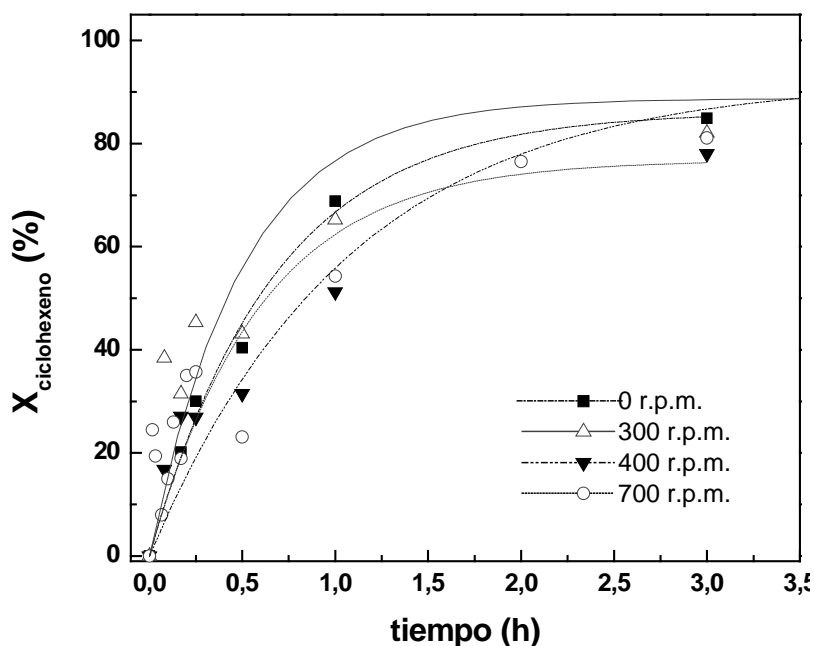
**Figura 6-95** Resultados para la adsorción de benzamida sobre el catalizador, moles benzamida (▲) y moles de benzonitrilo (●)

#### 6.4.9.1 Resistencia a la transferencia de materia externa

Para determinar la resistencia a la transferencia de materia externa se realizaron cuatro experimentos a cuatro velocidades de agitación del sistema diferentes: 0, 300, 400 y 700

r.p.m., cuyos resultados se resumen en la tablas 5-18 y 5-20, experimentos E - 20 y E - 30 a E - 32.

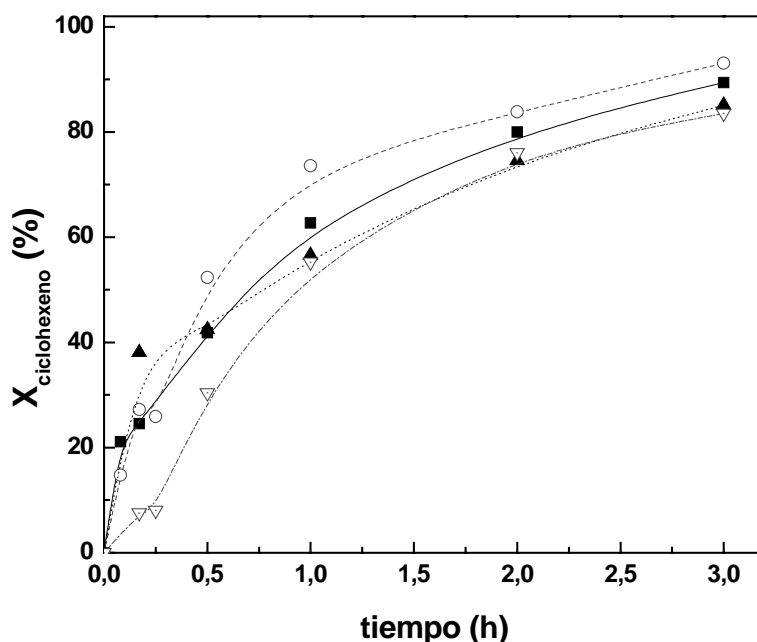
En la figura 6-96 se han representado los resultados para la conversión de ciclohexeno concluyéndose que no existen limitaciones a la transferencia de materia externa. El burbujeo de  $O_2$  sobre el medio de reacción, causado por la descomposición del peróxido de hidrógeno, proporciona un sistema de agitación adecuado en la epoxidación de olefinas utilizando este oxidante. En el resto de experimentos se ha trabajado con una velocidad de agitación de 300 r.p.m. que permite la homogeneización de la mezcla antes de añadir el catalizador y empezar la reacción.



**Figura 6-96** Resultados para la epoxidación de ciclohexeno en función de la velocidad de agitación del medio de reacción.

#### 6.4.9.2 Influencia del tamaño de partícula

A fin de esclarecer la influencia del tamaño de partícula de los materiales derivados de la hidrotalcita en la epoxidación de ciclohexeno, se llevaron a cabo experimentos con sólidos de diferente tamaño de partícula: 0,052, 0,156, 0,249 y 0,75 mm, tabla 5-21. A partir de los resultados que se detallan en la figura 6-97 se observa que no tiene influencia el tamaño de partícula en el intervalo estudiado. El área específica de los sólidos parece deberse al área interparticular del sólido, de manera que el tamaño de partícula no determina el rendimiento en la epoxidación de ciclohexeno. En la tabla 6-40, se detallan los resultados para el área superficial de los materiales con diferentes tamaños de partícula. No se observa que el tamaño de partícula afecte significativamente al valor del área superficial como era de esperar.



**Figura 6-97** Resultados para la epoxidación de ciclohexeno en función del diámetro de partícula del catalizador: 0,052 mm (■), 0,156 mm (○), 0,249 mm (▲) y 0,750 mm (▽)

**Tabla 6-40** Parámetros experimentales para el área superficial (B.E.T.) en función del tamaño de partícula en materiales tipo hidrotalcita Mg-Al

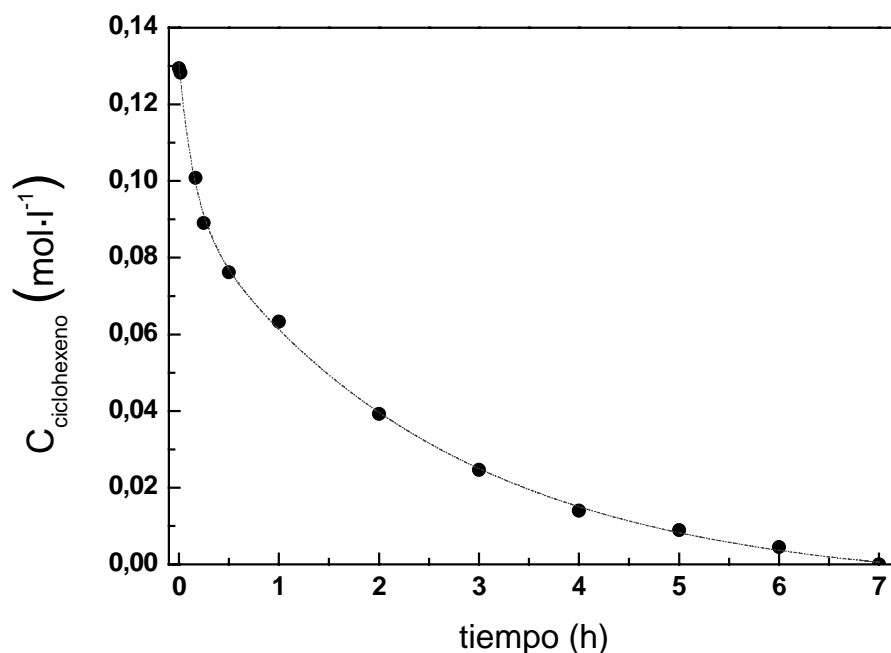
Diámetro medio de partícula (mm)	Área superficial (B.E.T.) $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
0,052	160,1
0,156	183,1
0,249	194,6
0,750	173,2

#### 6.4.9.3 Determinación de la ecuación cinética

El objetivo fundamental de la siguiente serie de experimentos es determinar la ecuación cinética del proceso, obteniendo en primer lugar los órdenes de reacción para cada uno de los reactivos. Se han utilizado dos métodos diferentes: el método de exceso y el de las velocidades iniciales. En el primero de ellos el compuesto del que se quiere determinar el orden de reacción se añade en defecto respecto a los demás.

#### Orden de reacción del ciclohexeno

Para determinar el orden de reacción de cada uno de los reactivos se utilizó el método denominado de exceso, mediante el cual el compuesto al que se quiere determinar el orden de reacción se mantiene en defecto respecto a los demás. En la figura 6-98, se muestra la curva cinética del ciclohexeno, en la que se ha representado la variación de ciclohexeno respecto al tiempo en el experimento en el que todos los demás reactivos se encuentran en exceso respecto a la olefina (E - 41, tabla 5-26).

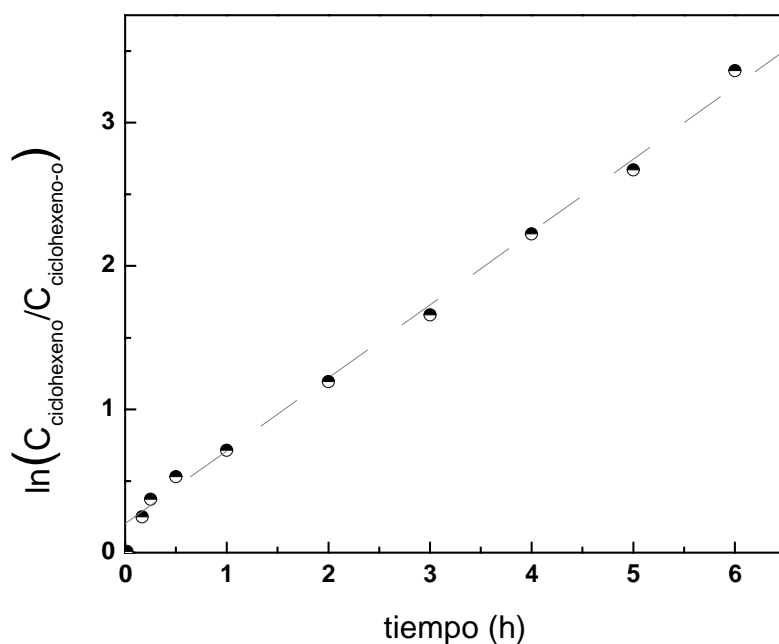


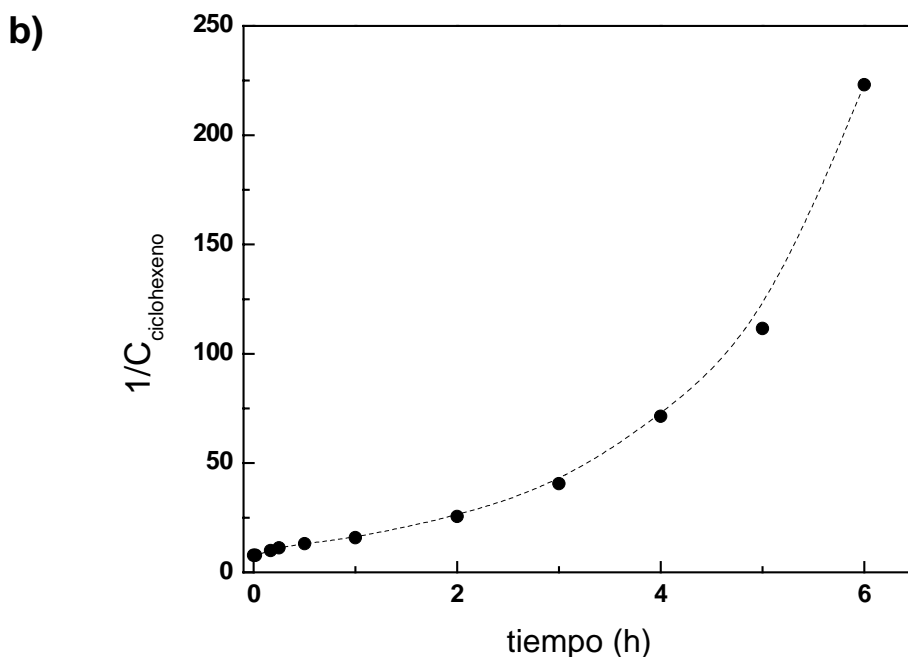
**Figura 6-98** Curva cinética para el ciclohexeno

Los resultados se analizan mediante el método integral. Los resultados para el método integral aparecen en la figura 6-99, que permite concluir que el orden del ciclohexeno en la epoxidación es 1, ya que los datos se ajustan a la ecuación lineal  $\ln\left(\frac{C_{\text{ciclohexeno}-t}}{C_{\text{ciclohexeno}-0}}\right) = k \cdot t$ , representativa de la ecuación de primer orden, siendo la constante  $k=0,51\text{h}^{-1}$ .

Como puede observarse el ajuste a la ecuación de orden dos no conduce a una línea recta (figura 6-99b) indicativo de que para el ciclohexeno no es este el orden de reacción.

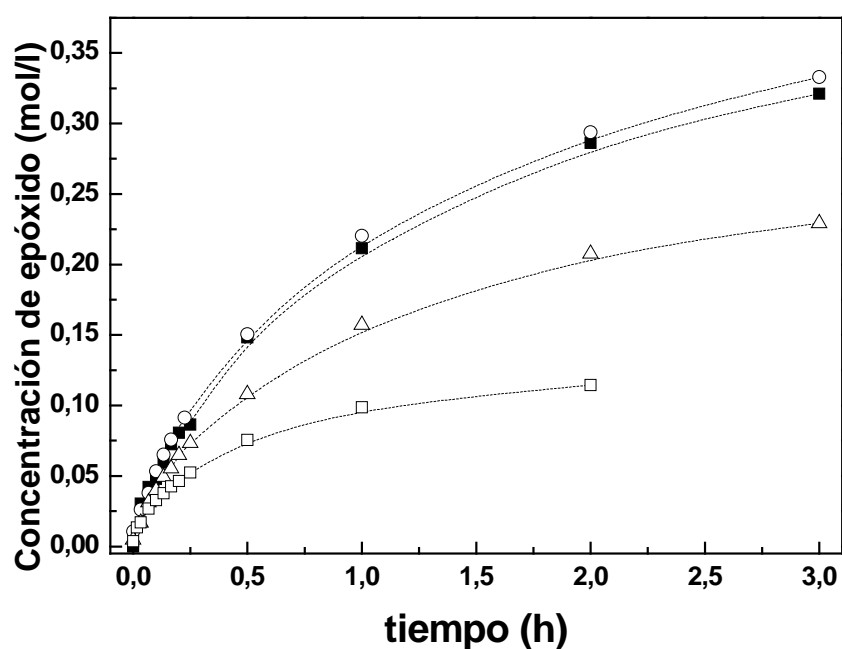
a)





**Figura 6-99** Análisis mediante el método integral del orden de reacción del ciclohexeno (a) orden uno, (b) orden dos

En cuanto al método de las velocidades iniciales se llevaron a cabo experimentos con concentraciones diferentes de ciclohexeno, cuyos resultados aparecen en la tabla 5-30. En la figura 6-100 se representa la concentración de epóxido para cada uno de los experimentos.

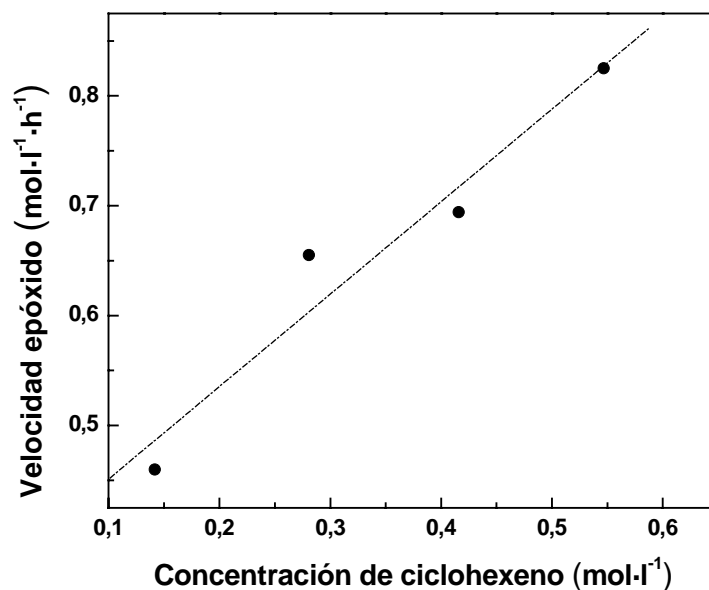


**Figura 6-100** Concentración de epóxido para diferentes cantidades iniciales de ciclohexeno (■) 0,547 mol, (○) 0,4159 (△) 0,0280 mol, (▼) 0,210 mol, (□) 0,142 mol,

A partir de estos resultados se calculan las velocidades iniciales para cada uno de los experimentos, las cuales se presentan en la tabla 6-41 y se representan en la figura 6-101. Se observa que la linealidad de la representación velocidad inicial del epóxido frente a la concentración de ciclohexeno lo que confirma el orden uno del ciclohexeno en la reacción de epoxidación de ciclohexeno.

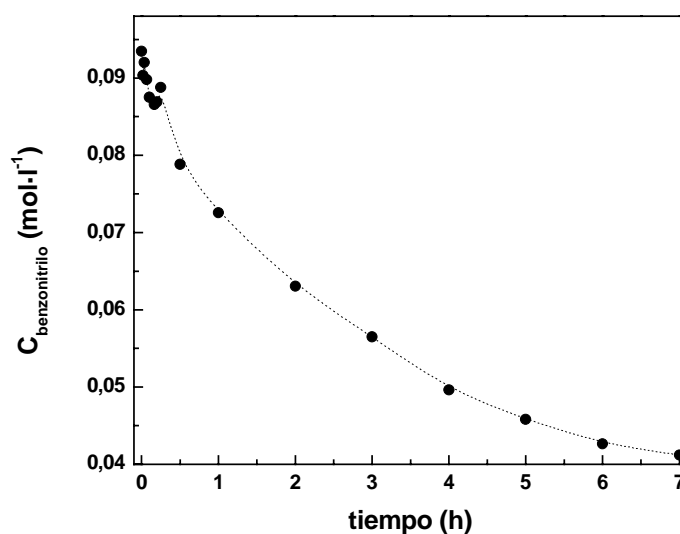
**Tabla 6-41** Parámetros cinéticos del modelo de las velocidades iniciales para diferentes concentraciones de ciclohexeno

$C_{\text{ciclohexeno}} (\text{mol}\cdot\text{l}^{-1})$	Velocidad inicial epóxido ( $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ )
0.5467	0.825
0.4159	0.694
0.2809	0.655
0.1419	0.46

**Figura 6-101** Análisis de la velocidad inicial para el ciclohexeno

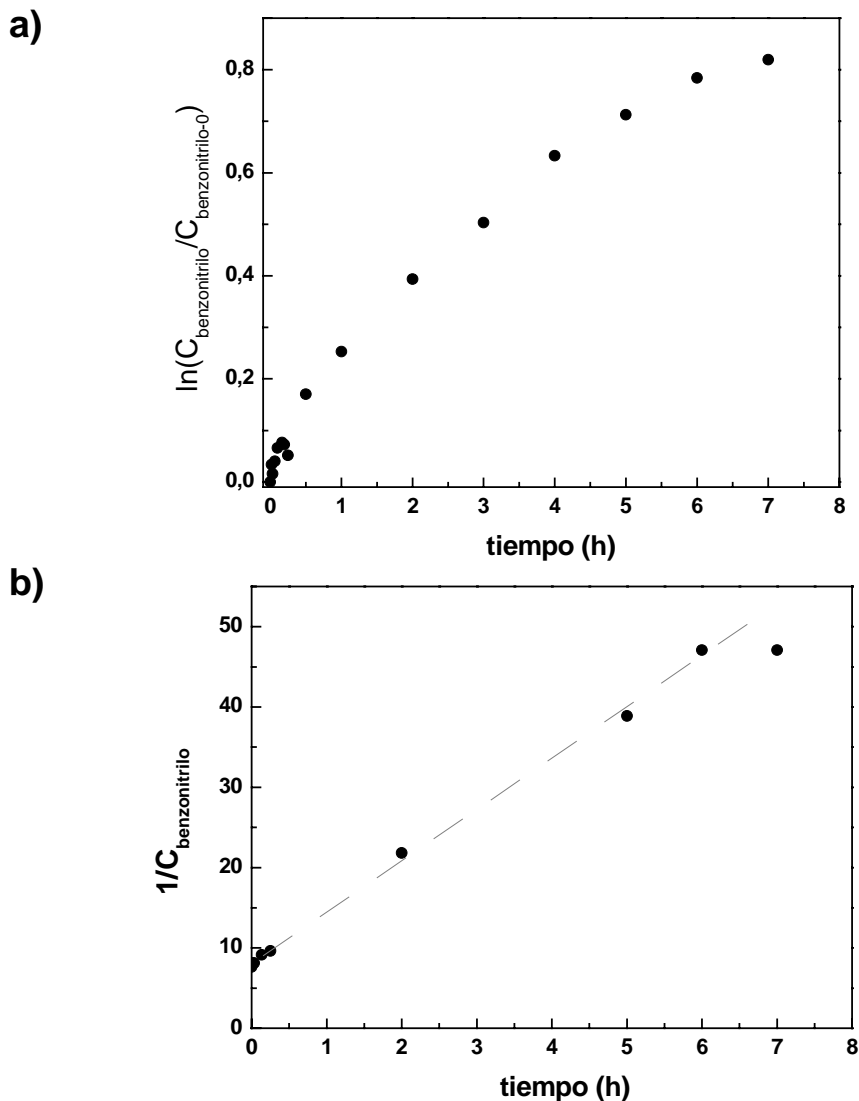
### Orden de reacción del benzonitrilo

De manera análoga a como se ha realizado la determinación del orden de reacción para el ciclohexeno se realiza el análisis cinético por exceso con el benzonitrilo (E - 42 , tabla 5-27). En la figura 6-102 se muestra la curva cinética para el benzonitrilo.

**Figura 6-102** Curva cinética para el benzonitrilo



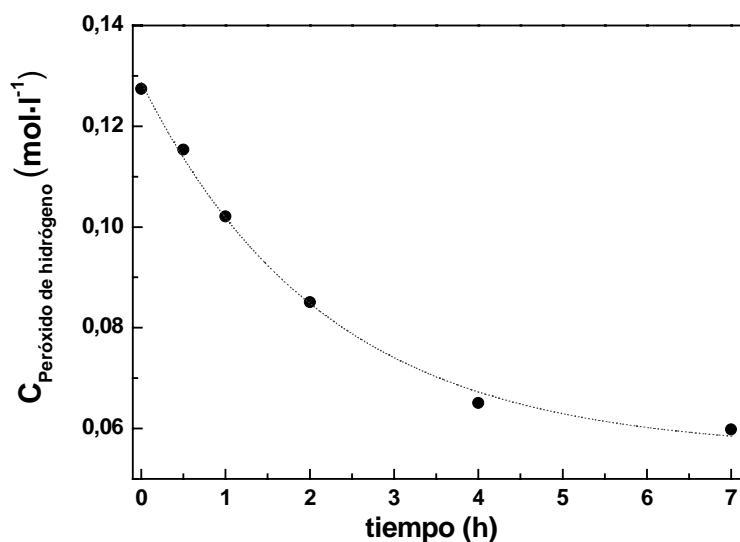
A partir de los datos obtenidos en la curva cinética se calcula el orden de reacción del benzonitrilo con el método integral, concluyéndose que la reacción para el benzonitrilo es de segundo orden, ya que los datos se ajustan a la representación  $\frac{1}{C_{\text{benzonitrilo}}} = \frac{1}{C_{\text{benzonitrilo}-0}} + k \cdot t$ , siendo el valor de la constante  $k=6,4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ .



**Figura 6-103** Análisis mediante el método integral del orden de reacción del benzonitrilo (a) orden uno, (b) orden dos

### Orden de reacción del peróxido de hidrógeno

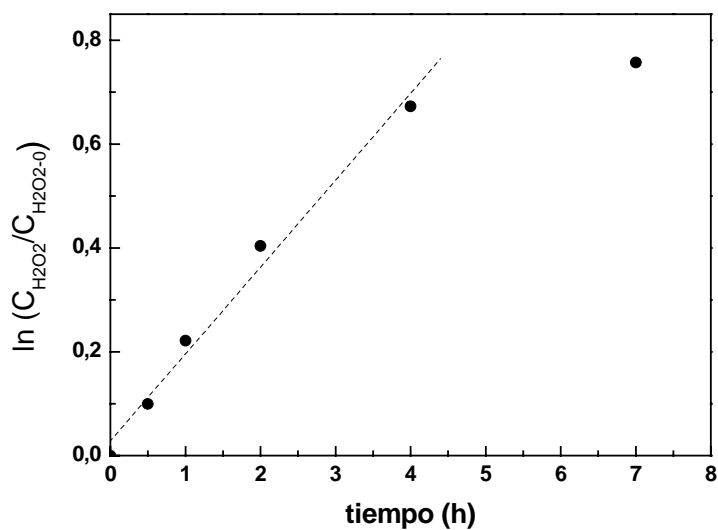
A continuación de manera análoga al ciclohexeno y al benzonitrilo se realiza el análisis cinético por exceso para el peróxido de hidrógeno cuyos resultados se detallan en la tabla 5-28 y cuya curva cinética se muestra en la figura 6-104.



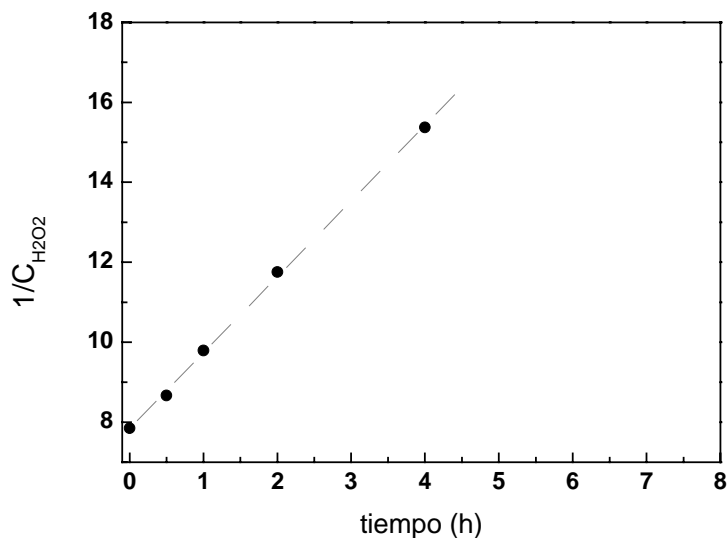
**Figura 6-104** Curva cinética del peróxido de hidrógeno

Se ha realizado un análisis por el método integral mediante el cual se ha determinado que el orden del peróxido de hidrógeno en la epoxidación de ciclohexeno es igual a 2, figura 6-105.

**a)**



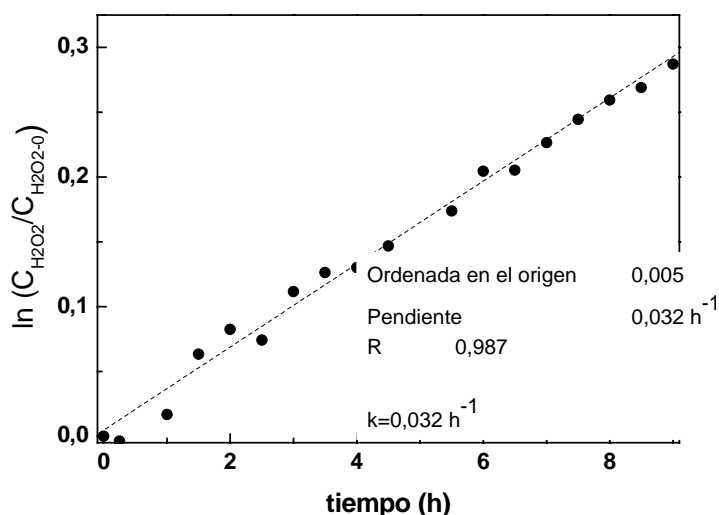
**b)**



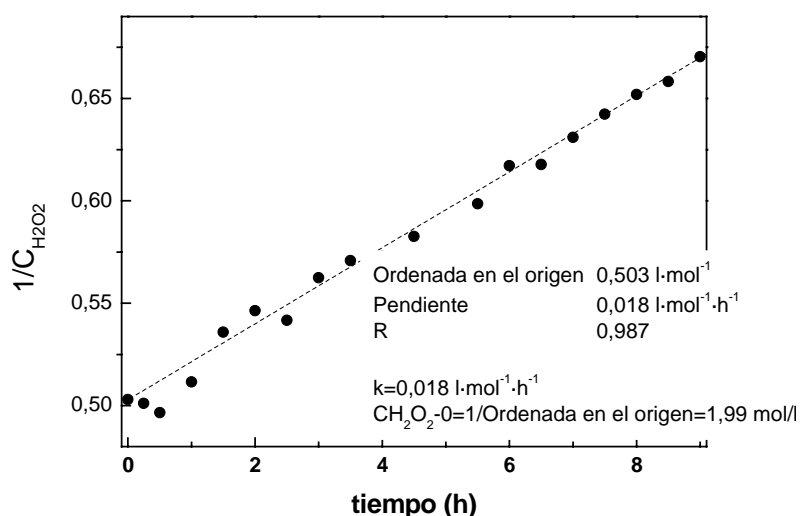
**Figura 6-105** Análisis mediante el método integral del orden de reacción del peróxido de hidrógeno en la epoxidación de ciclohexeno (a) orden uno, (b) orden dos

Con el fin de conocer si el peróxido de hidrógeno se descompone catalíticamente, se realizó un experimento en el que se adicionaron únicamente peróxido de hidrógeno y el catalizador (E - 44, tabla 5-29). Para determinar el orden de reacción del peróxido de hidrógeno en presencia del catalizador se realiza un experimento en el que se adicionan únicamente estos dos elementos, cuyos resultados aparecen en la. Se ha determinado el orden de reacción del peróxido de hidrógeno en presencia del catalizador como igual a 1 mediante el método integral, figura 6-106.

a)



b)



**Figura 6-106** Análisis mediante el método integral del orden de reacción del peróxido de hidrógeno en presencia del catalizador (a) orden uno, (b) orden dos

Una vez conocido el orden de reacción experimental para cada uno de los reactivos puede expresarse la ecuación cinética de la forma siguiente:

$$-\frac{d[\text{ciclohexeno}]}{dt} = \frac{d[\text{epóxido}]}{dt} = k[\text{ciclohexeno}][\text{benzonitrilo}]^2[\text{peróxido}]^2$$

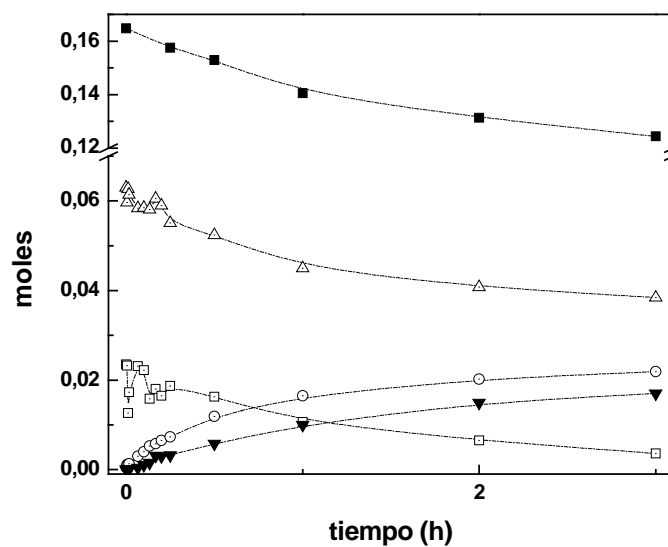
#### 6.4.9.4 Determinación de la constante cinética

Se han realizado experimentos con diferentes relaciones olefina, benzonitrilo y peróxido de hidrógeno que se denominan como a, b, c y d, en ellos se expresan las cantidades en relaciones molares respecto al ciclohexeno con 0,0234 moles.

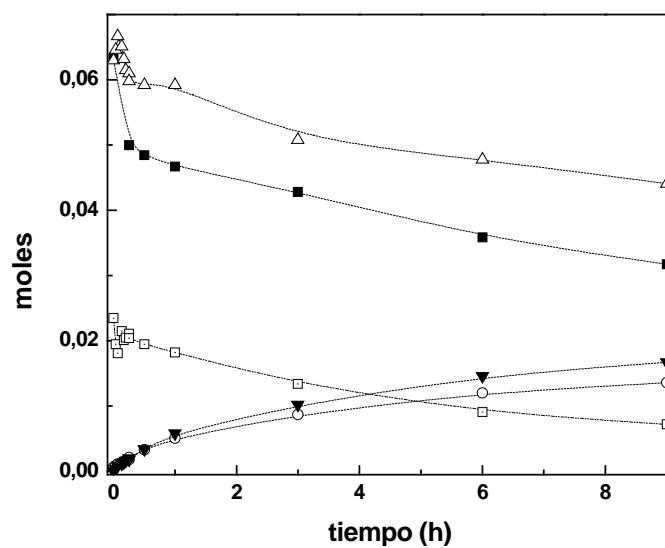
- a) 1 mol ciclohexeno: 2,7 mol benzonitrilo: 7 mol peróxido de hidrógeno
- b) 1 mol ciclohexeno: 2,7 mol benzonitrilo: 2,7 mol peróxido de hidrógeno
- c) 1 mol ciclohexeno: 2,7 mol benzonitrilo: 1 mol peróxido de hidrógeno
- d) 1 mol ciclohexeno: 1 mol benzonitrilo: 1 mol peróxido de hidrógeno

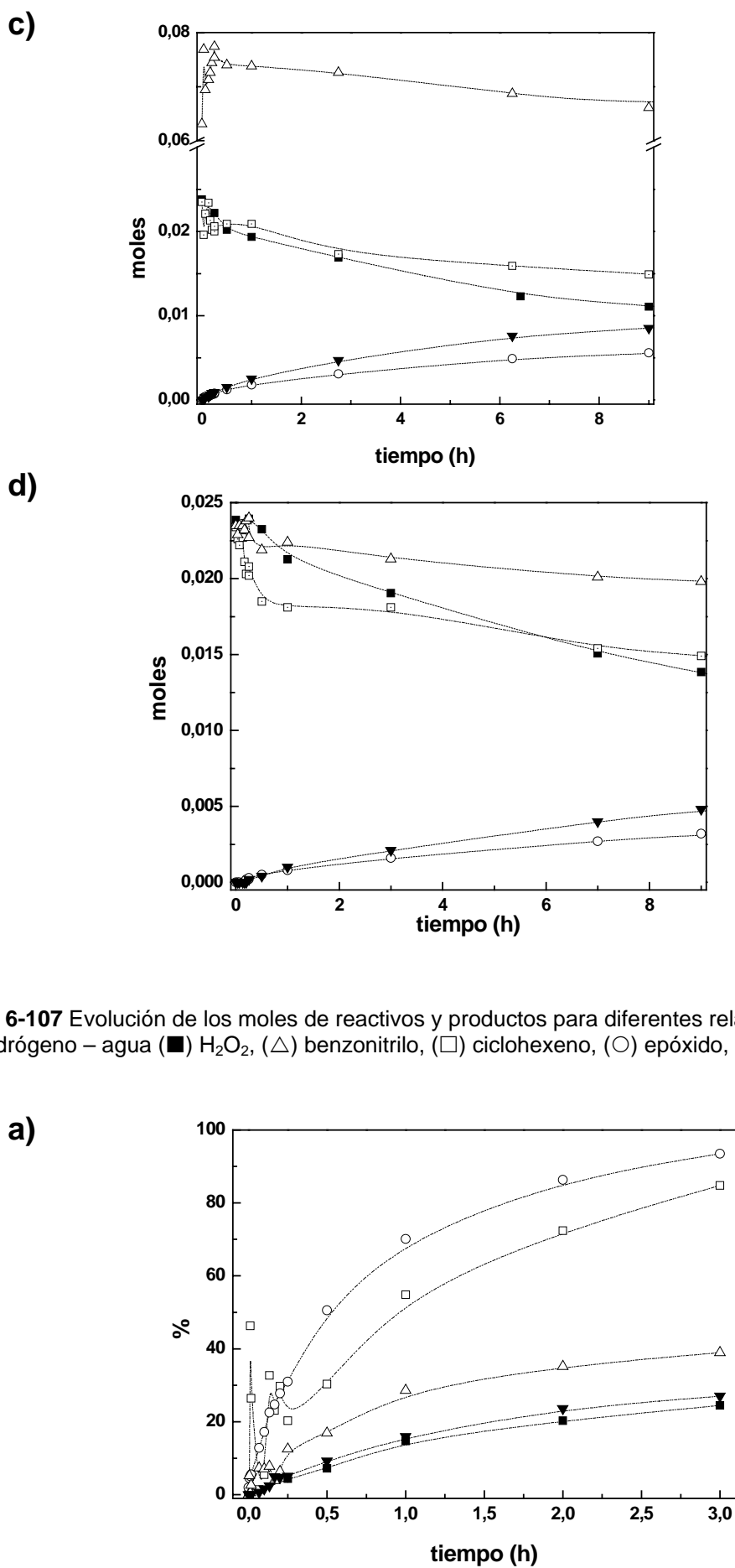
Los resultados para la evolución de reactivos y productos de estos experimentos se muestran en las figuras.

a)

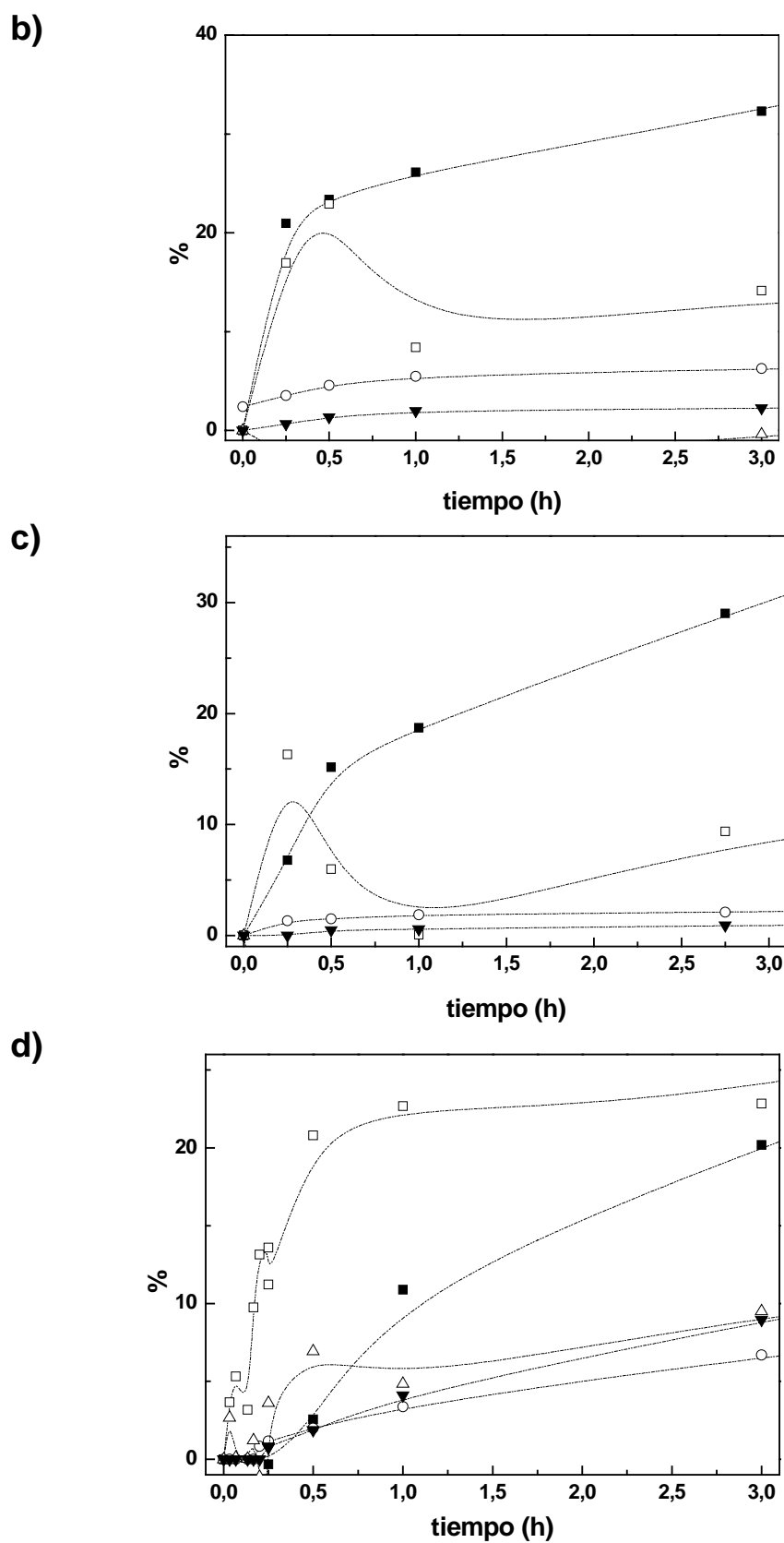


b)





**Figura 6-107** Evolución de los moles de reactivos y productos para diferentes relaciones peróxido de hidrógeno – agua (■)  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ( $\Delta$ ) benzonitrilo, ( $\square$ ) ciclohexeno, ( $\circ$ ) epóxido, ( $\blacktriangledown$ ) benzamida



**Figura 6-108** Evolución de la conversión y el rendimiento de los productos para diferentes relaciones peróxido de hidrógeno a ciclohexeno(■)  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ( $\Delta$ ) benzonitrilo, ( $\square$ ) ciclohexeno, ( $\circ$ ) epóxido, ( $\blacktriangledown$ ) benzamida

## Orden de reacción del catalizador

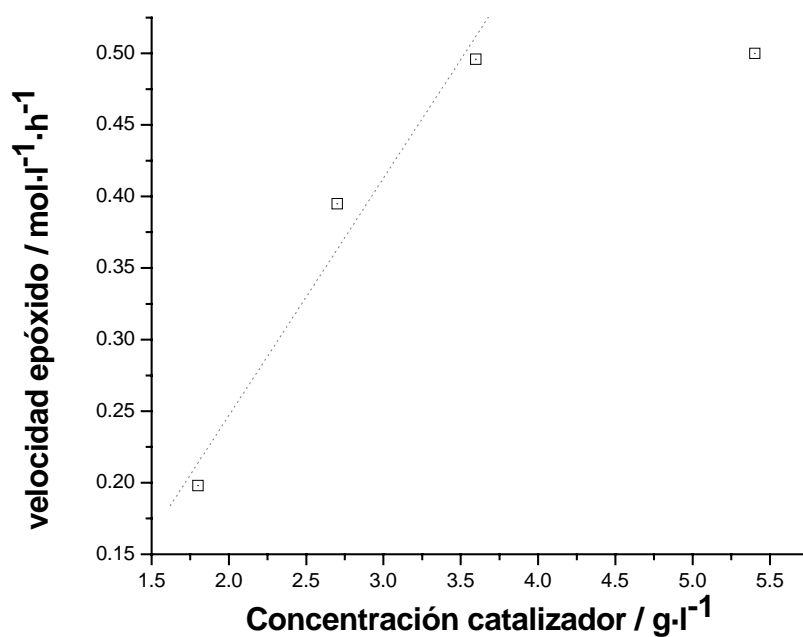


Figura 6-109

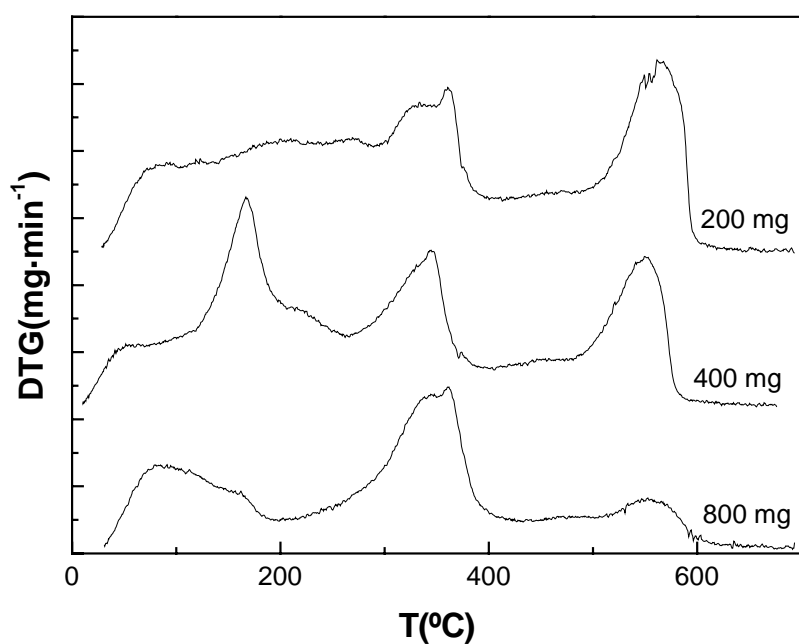
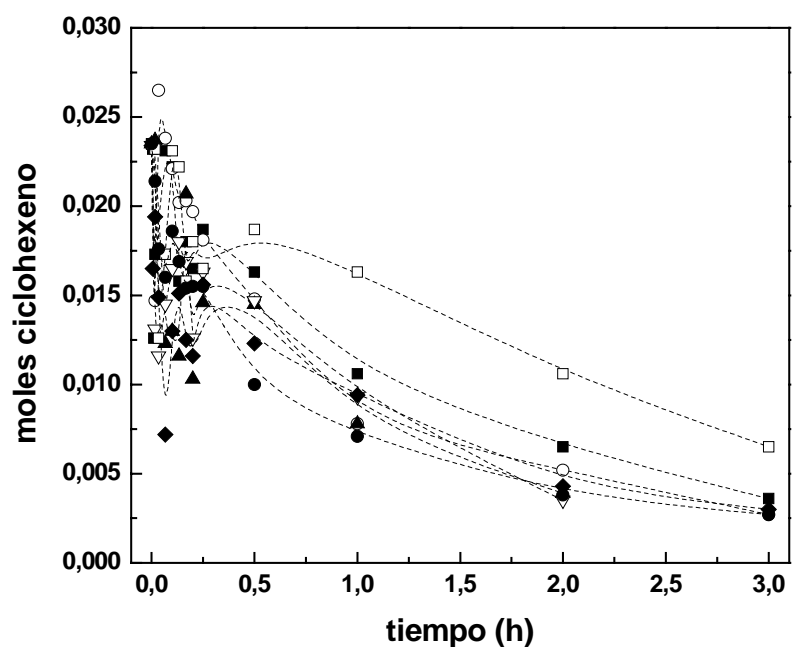
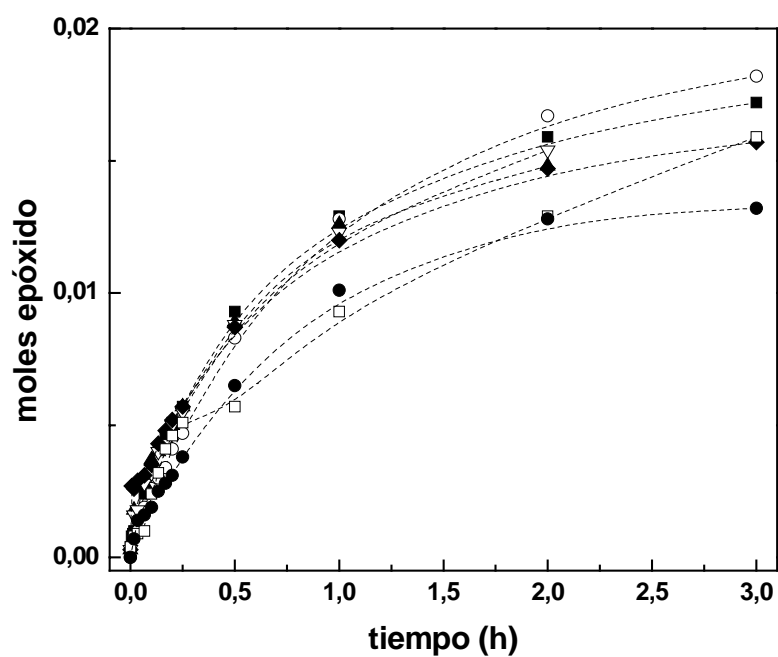


Figura 6-110 Análisis termogravimétrico del sólido recuperado tras la reacción en función de la cantidad de catalizador utilizada

Los resultados obtenidos para las diferentes cantidades de catalizador se muestran

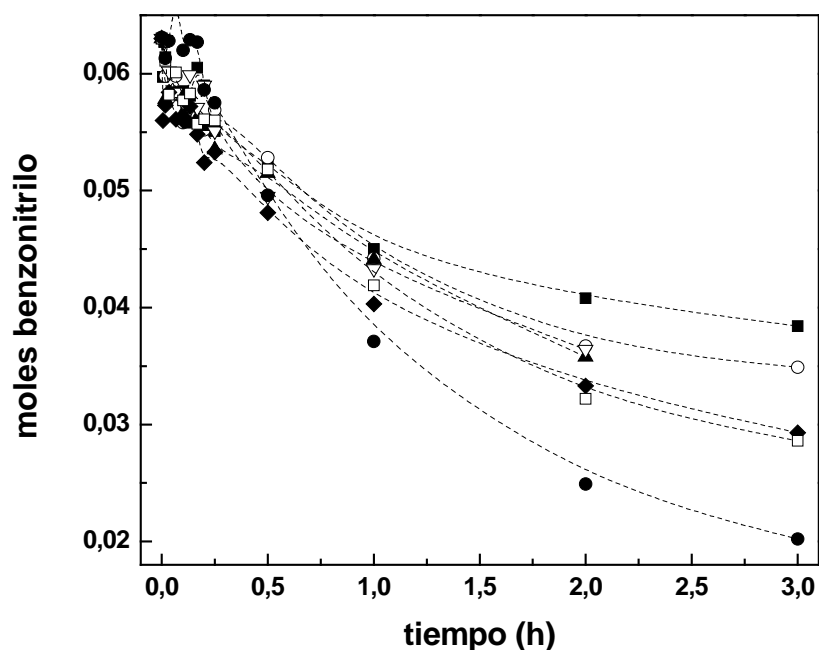


**Figura 6-111** Evolución de los moles de ciclohexeno en función de la cantidad de catalizador (●)800 mg, (□)400mg, (◆)375 mg, (▽)300mg, (▲)225mg, (○)200mg, (■)150 mg

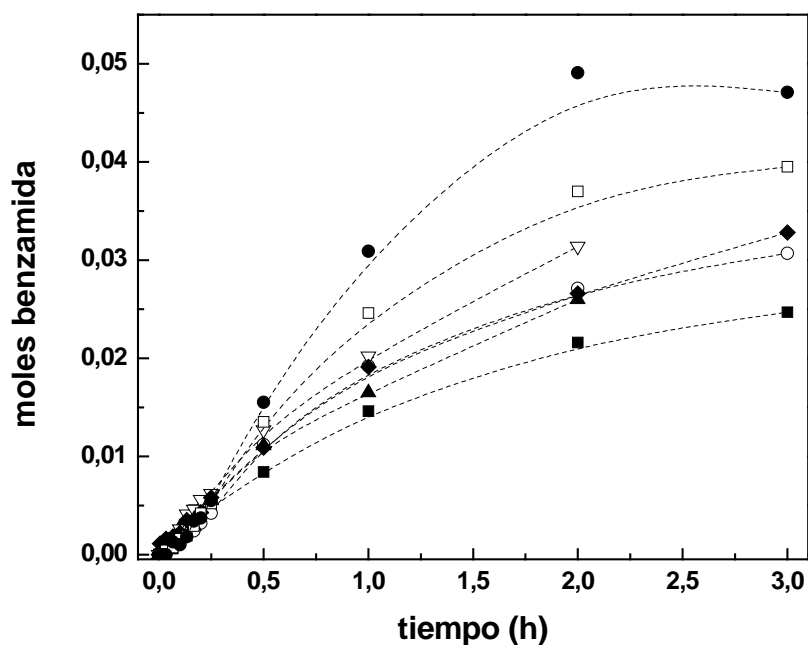


**Figura 6-112** Evolución de los moles de epóxido en función de la cantidad de catalizador (●) 800 mg, (□) 400mg, (◆) 375 mg, (▽) 300mg, (▲) 225mg, (○) 200mg, (■)150 mg





**Figura 6-113** Evolución de los moles de benzonitrilo en función de la cantidad de catalizador (●)800 mg, (□)400mg, (◆)375 mg, (▽)300mg, (▲)225mg, (○)200mg, (■)150 mg



**Figura 6-114** Evolución de los moles de benzamida en función de la cantidad de catalizador (●)800 mg, (□)400mg, (◆)375 mg, (▽)300mg, (▲)225mg, (○)200mg, (■)150 mg

Tras los experimentos se ha obtenido la siguiente ecuación cinética:

$$\frac{d[\text{Epóxido de ciclohexeno}]}{dt} = K[\text{catalizador}] \cdot [\text{ciclohexeno}] \cdot [\text{peróxido de hidrógeno}]^2 \cdot [\text{benzonitrilo}]^2$$

A continuación, utilizando el programa xx de determinarán las constantes de reacción para la epoxidación de ciclohexeno.

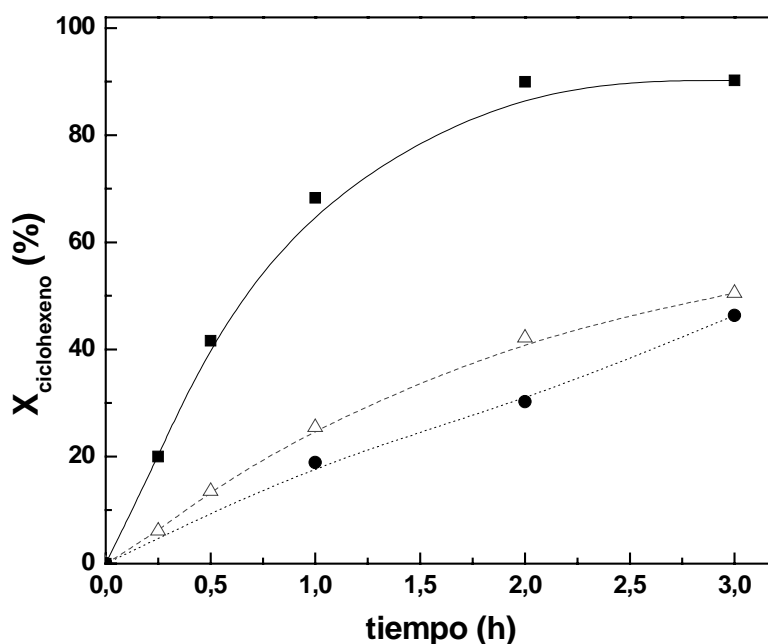
#### 6.4.10 Reutilización del catalizador tipo hidrotalcita

Si se tratase de llevar a nivel industrial el proceso de epoxidación de ciclohexeno con materiales tipo hidrotalcita como catalizador, un objetivo fundamental es el estudio de la reutilización del sólido.

Con este fin se realizaron tres ciclos catalíticos consecutivos para determinar el rendimiento final en cada uno de ellos y evaluar las pérdidas de actividad (tabla 5-33). La figura 6-115 muestra los resultados para la conversión de ciclohexeno de los tres ciclos. Es evidente la gran pérdida de actividad del material en cada ciclo, ya que en el segundo ciclo el catalizador ha disminuido su actividad en más de un 50% respecto a la del primer ciclo; probablemente por la fisisorción del disolvente, reactivos y productos sobre la superficie del catalizador. En el tercer ciclo se observa un descenso menos acusado de la actividad catalítica del catalizador.

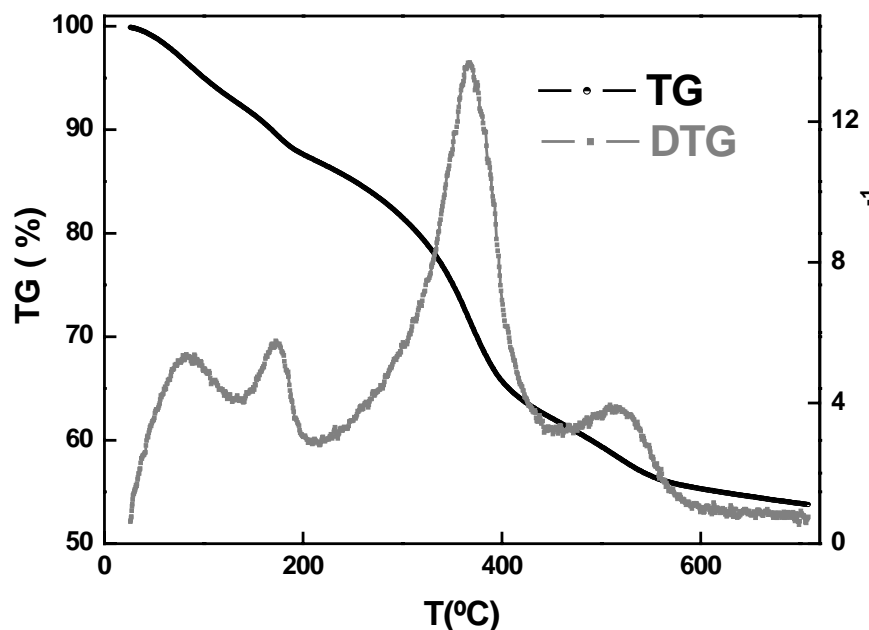
Se observa además que a tiempos cortos la conversión del ciclohexeno en los ciclos catalíticos 2 y 3 la pendiente de la curva desciende notablemente lo que puede ser debido a que los centros básicos están poco accesibles por las sustancias acumuladas sobre el catalizador y se necesita más tiempo para que los reactivos accedan a la superficie.

En cualquier caso la pérdida de actividad es apreciable por lo que es necesario encontrar algún método de regeneración de este catalizador y comprobar si se mejora la actividad del mismo.



**Figura 6-115** Resultados para la epoxidación de ciclohexeno en tres ciclos de reutilización: 1<sup>er</sup> ciclo (■), 2<sup>o</sup> ciclo (△) y 3<sup>er</sup> ciclo (●)

El sólido recuperado de la reacción por filtración es sometido a un análisis termogravimétrico que permita determinar la cantidad de compuestos adsorbidos sobre el material, como muestra la figura 6-116.



**Figura 6-116** Análisis termogravimétrico para el catalizador tras una reacción de epoxidación

Si se compara el análisis termogravimétrico del catalizador fresco con el del material tras el ciclo catalítico se observa la presencia de un pico asociado a la benzamida que aparece en el intervalo de temperaturas 500-550°C, figura 6-117. El material debe ser calcinado a una temperatura superior para poder eliminar los compuestos adsorbidos sobre su superficie.

Algunos autores han estudiado la reutilización de sus catalizadores como Fraile (2003), en la epoxidación de ciclohexeno con TS-1. El contenido en carbón no se elimina en flujo de desorción en nitrógeno a 500°C como demuestra el análisis termogravimétrico. Se requiere un tratamiento a altas temperaturas, que confirma la fuerte adsorción de depósitos orgánicos no volátiles, lo que indica que los subproductos polioxigenados envenenan los centros activos del catalizador, originando la reducción de la actividad catalítica.

Si bien no se han realizado demasiados estudios sobre la desactivación catalítica de la hidrotalcita, si que se pueden reseñar los resultados obtenidos por algunos autores en estudios de reutilización de dicho catalizador. Para aislar el catalizador del medio de reacción una vez completado un ciclo catalítico se han empleado los siguientes métodos:

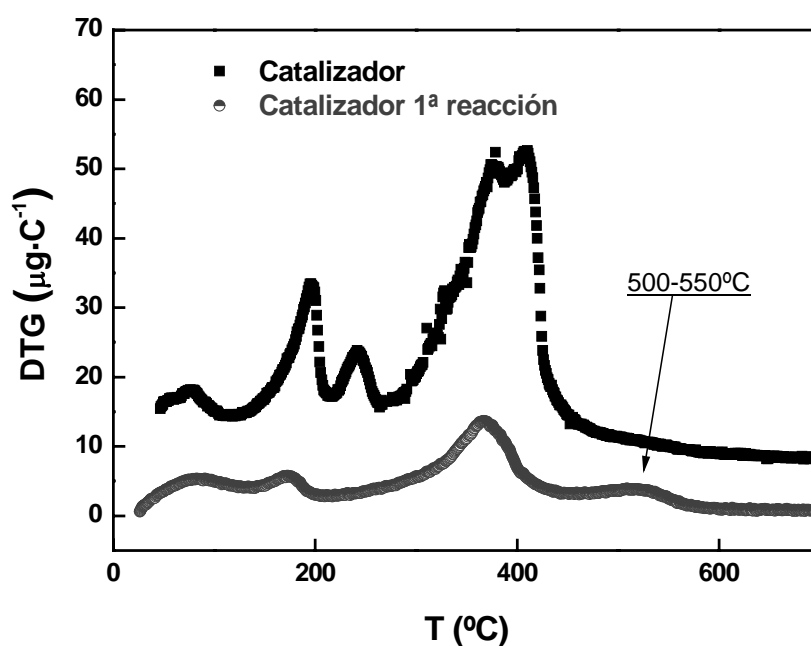
Prihod'ko (2002) estudió la hidrólisis de nitrilos empleando como catalizador hidrotalcitas de Mg-Al y Mg-Ga. El catalizador es separado de la mezcla de reacción mediante centrifugación (6000 rpm) y para eliminar los sustratos depositados sobre el catalizador realizan un lavado del mismo 2 veces con 2 ml. de metanol seguido de centrifugación. Finalmente el catalizador era activado mediante calcinación a 500°C durante 5 horas. Las conversiones obtenidas alcanzan prácticamente las conseguidas con el catalizador fresco.

Yamaguchi (1999) ha llevado a cabo estudios aplicados a la epoxidación de olefinas (ciclohexenona y cicloocteno) con peróxido de hidrógeno. Para el primero de los estudios aislaron el catalizador por filtración simplemente. El catalizador aislado fue lavado con una pequeña cantidad de agua desionizada seguido de secado a 110°C antes de volver a emplearlo. En el segundo estudio de epoxidación la hidrotalcita sufrió un proceso de calcinación a 400°C y posteriormente fue tratado con una solución acuosa de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  al 5% antes de reutilizarse en un nuevo ciclo catalítico.

Choudary (2003) ha llevado a cabo estudios en reacciones de Wadsworth-Emmons, en este caso la hidrotalcita de Mg-Al contiene como anión interlamilar terc-butóxido. El catalizador es en este caso lavado con 10 ml. de dimetilformamida en cuatro ocasiones, de manera que el catalizador decanta y se puede separar por bombeo la solución sobrenadante. En este caso se realizaron seis ciclos catalíticos y a partir del 3<sup>er</sup> ciclo el rendimiento decrece significativamente debido a la humedad del aire durante el experimento.

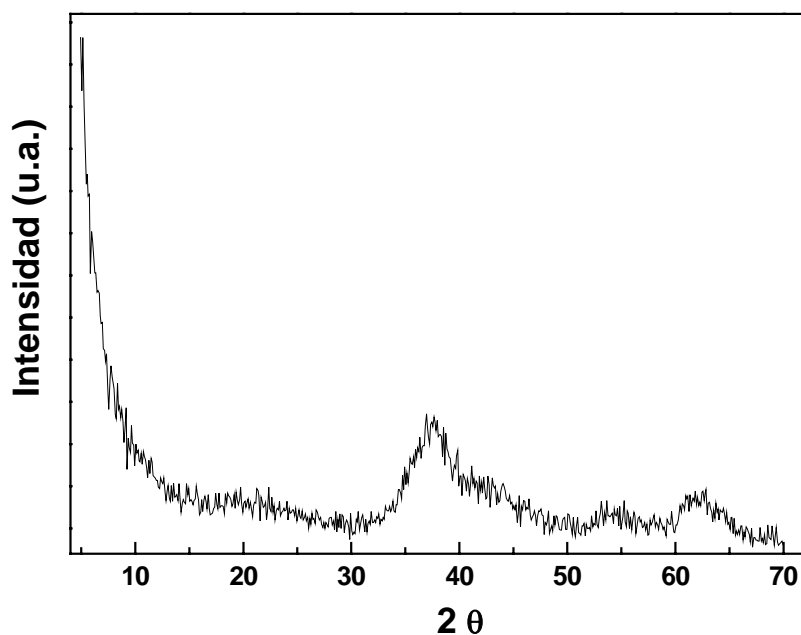
Más recientemente Khan (2004) ha diseñado un sistema de reacción empleando un líquido iónico (L.I.) como medio de reacción para la condensación de Knoevenagel. Esta es una opción que surge como alternativa al empleo de disolventes orgánicos volátiles porque es menos contaminante. Emplearon hidrotalcitas de Mg-Al y Ni-Al combinados con un líquido iónico a base de benzaldehído con malonitrilo. El catalizador en este caso se recupera mediante la adición de éter o tolueno generando un medio bifásico ; el producto se encuentra en una fase orgánica sobrenadante y el catalizador en una fase iónica lista para un siguiente ciclo. El sistema fue empleado en 6 ciclos catalíticos no observándose un descenso significativo en el rendimiento de la reacción.

Moulijn (2001) llevó a cabo un estudio acerca de la estabilidad de los catalizadores y su pérdida por la degradación térmica, envenenamiento, deposición de productos o reactivos sobre su superficie, lixiviación de los centros activos o atrición.



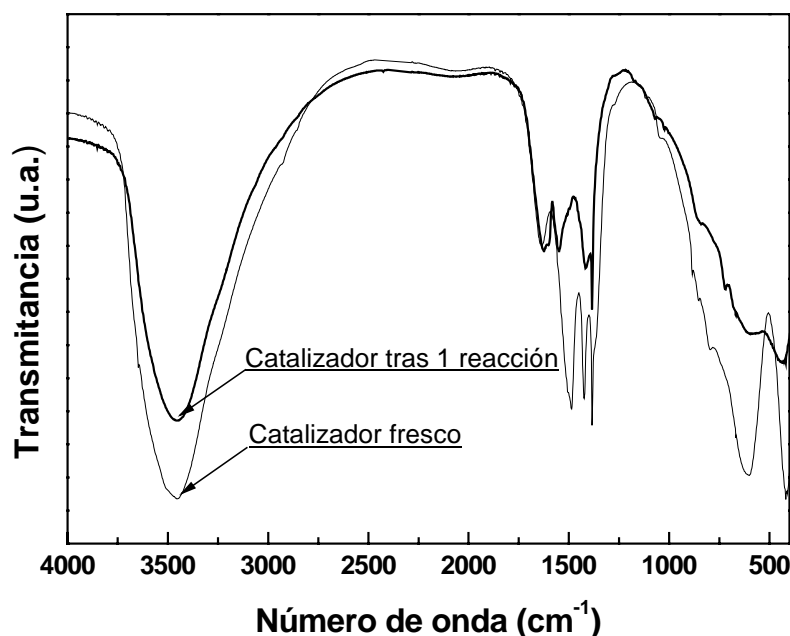
**Figura 6-117** Análisis termogravimétrico comparativo para el catalizador fresco y el catalizador tras un ciclo de reacción.

Por otro lado el catalizador tras un ciclo catalítico, no es capaz de rehidratarse y regenerar su estructura inicial, aún estando en contacto con el aire y el agua, como se muestra en su espectro de difracción de rayos X del material recuperado tras una reacción, figura 6-118.



**Figura 6-118** Espectro de difracción de rayos X del sólido tras un ciclo catalítico

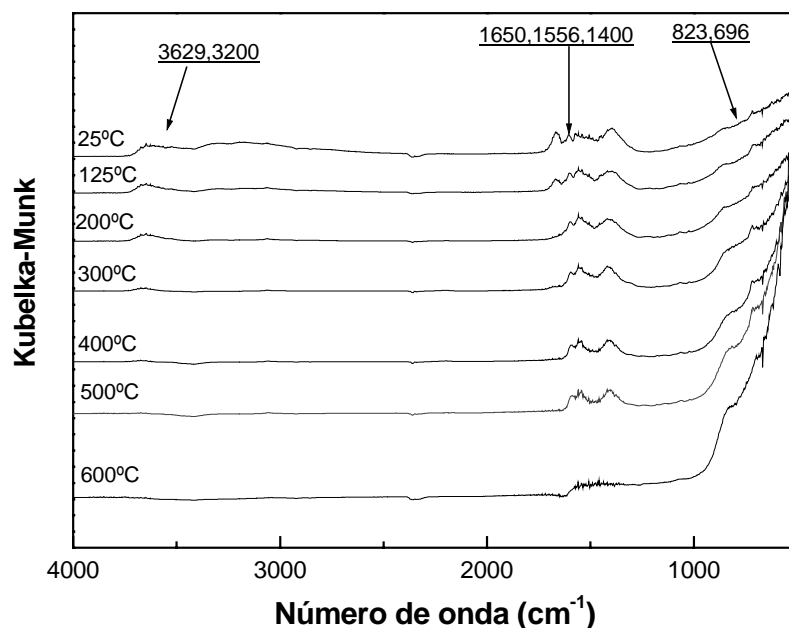
En la figura 6-119 se presenta el espectro de infrarrojo de un catalizador antes y después de su utilización en una reacción de epoxidación de ciclohexeno. En el catalizador tras una reacción los picos característicos del material se hacen menos intensos.



**Figura 6-119** Espectro de infrarrojo comparativo del catalizador tras un ciclo catalítico

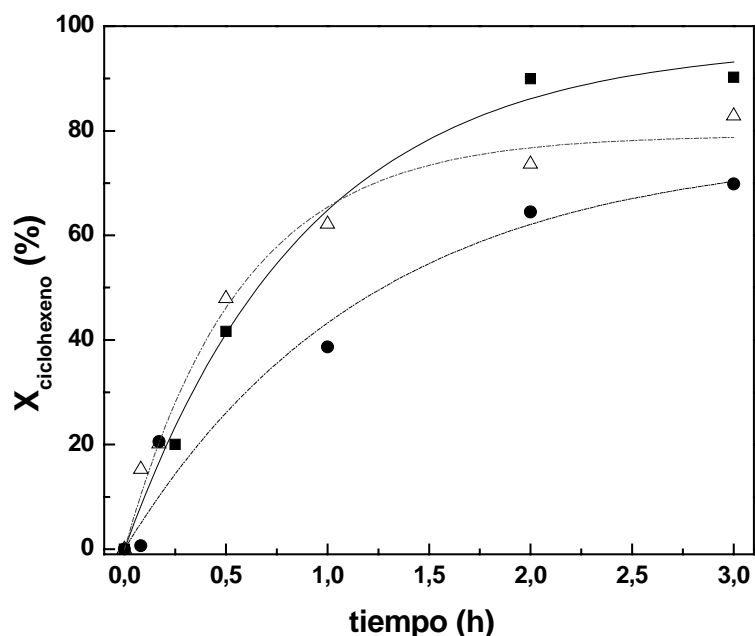
Se ha realizado el estudio de la descomposición térmica del sólido tras una reacción de epoxidación de ciclohexeno con el espectro de infrarrojo. Se observan como los intervalos de temperatura estudiados en el análisis termogravimétrico aparecen de nuevo en el espectro de infrarrojo. En el intervalo de 50 a 300°C hay una disminución progresiva de la intensidad de los picos asociados a los hidroxilos ( $3692$  y  $3200\text{ cm}^{-1}$ ) y a los picos de adsorción de compuestos de la reacción ( $1400\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ ). A partir de los  $400^\circ\text{C}$  las bandas asociadas a

los óxidos de magnesio y aluminio ( $823$  y  $696\text{ cm}^{-1}$ ) ganan importancia debido a la desorción de todos los compuestos de la reacción de la superficie del catalizador.



**Figura 6-120** Espectro de infrarrojo a diferentes temperaturas

A la vista de los resultados anteriores parece imprescindible realizar un tratamiento térmico del catalizador a  $600^\circ\text{C}$  entre los ciclos sucesivos (tabla 5-34). Los resultados obtenidos se muestran en la figura 6-121:



**Figura 6-121** Resultados para la epoxidación de ciclohexeno en tres ciclos de reutilización con tratamiento térmico: : 1<sup>er</sup> ciclo (■), 2<sup>o</sup> ciclo (△) y 3<sup>er</sup> ciclo (●)

Como puede observarse la calcinación a  $600^\circ\text{C}$  entre ciclos catalíticos permite la reutilización adecuada del material sin pérdidas considerables de actividad, ya que en el segundo ciclo de reacción sólo ha disminuido del 90 al 83% la conversión de ciclohexeno y hasta el 70% en el

tercer ciclo, sin embargo cuando no se realiza tratamiento térmico entre los ciclos, para el segundo ya ha disminuido la actividad del sólido a un 50%. En la tabla 6-42 se resumen los resultados para los dos métodos de reutilización empleados.

**Tabla 6-42** Resultados para la conversión de ciclohexeno para los ciclos de reutilización

Conversión de ciclohexeno a 3 horas (%)		
	Lavado	Tratamiento térmico
1ª reacción	90	90
2ª reacción	50	83
3ª reacción	46	70

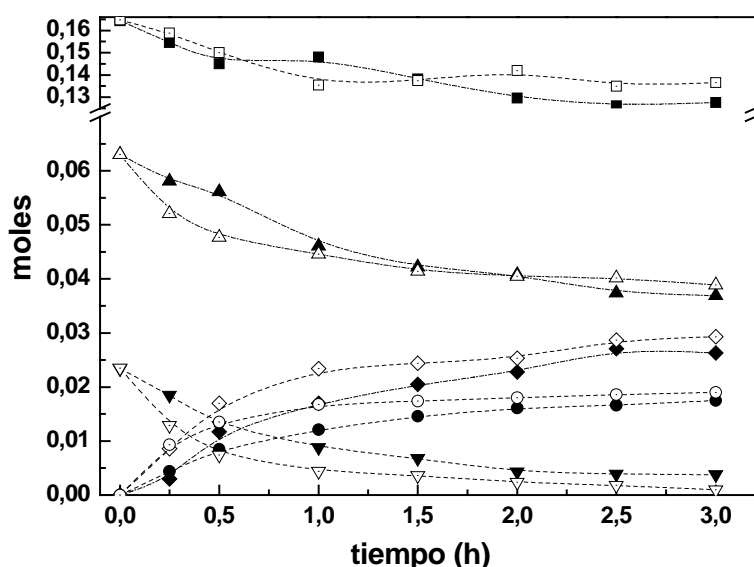
#### 6.4.11 Optimización del sistema de epoxidación de ciclohexeno

Una vez estudiada la ecuación cinética y la reutilización del catalizador, se considera necesario la optimización del sistema de epoxidación de ciclohexeno con una reducción del consumo de reactivos. Se intenta desarrollar un sistema de epoxidación que utilice la menor cantidad de disolvente, de peróxido de hidrógeno y que permita la separación del catalizador y del producto de la reacción.

##### 6.4.11.1 Volumen de metanol

Mediante el simulador Aspen y la experimentación se determina el mínimo volumen de metanol para la miscibilidad de la mezcla como 37 mL frente a los 60 mL del resto de reacciones. El resto de componentes se mantienen igual que en el resto de reacciones: 0,0234 mol de ciclohexeno, 0,0630 mol de benzonitrilo y 0,164 mol de peróxido de hidrógeno.

En esta reacción se observa un ligero incremento en las conversiones de ciclohexeno y benzonitrilo con el consiguiente aumento en los rendimientos de epóxido y de benzamida, como se muestra en la figura 6-122.

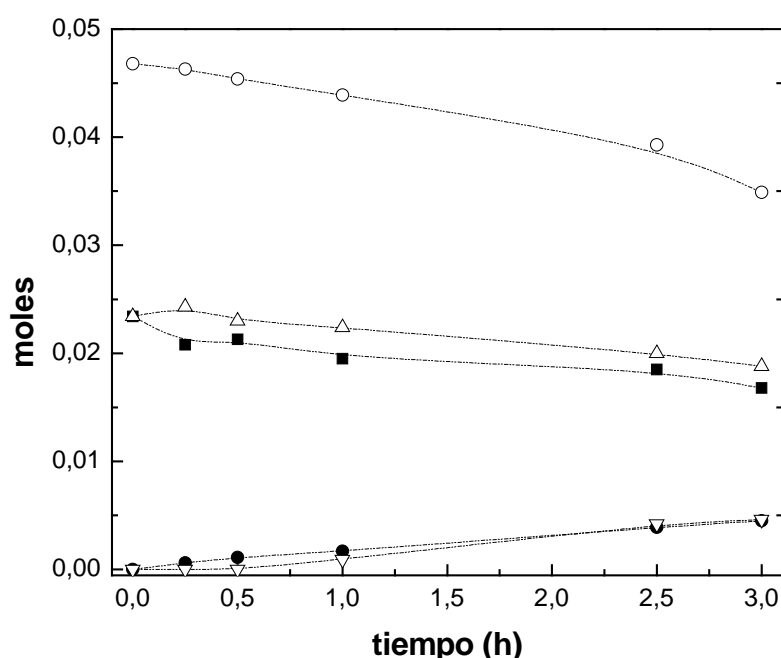


**Figura 6-122** Evolución de los reactivos y productos para diferentes volúmenes de metanol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-60 mL (■), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-37 mL (□), benzonitrilo-60 mL (▲), benzonitrilo-37 mL (△), ciclohexeno-60 mL (▼), ciclohexeno-37 mL (▽), epóxido-60 mL (●), epóxido-37 mL (○), benzamida-60 mL (◆), benzamida-37 mL (◇)

### 6.4.11.2 Cantidad de peróxido de hidrógeno

Una vez seleccionado el volumen de metanol se ha intentado disminuir la cantidad de peróxido de hidrógeno utilizada en la epoxidación de ciclohexeno. De manera general se ha trabajado con una relación 7 a 1 de peróxido de hidrógeno a ciclohexeno. Si se observan los resultados obtenidos en el estudio cinético para diferentes cantidades de peróxido de hidrógeno, parece posible una relación 2 a 1 de peróxido de hidrógeno, ya que éste no es consumido totalmente en las reacciones de epoxidación con relación 2,7 a 1 y la propia descomposición del peróxido en las reacciones no es tan elevada.

En la figura 6-123 se observan los resultados para una reacción con relación molar: 1 ciclohexeno: 1 benzonitrilo: 2 peróxido de hidrógeno, en la que se utilizan 0,0234 mol de ciclohexeno y benzonitrilo, 0,0634 mol de peróxido de hidrógeno y 37 mL de metanol. Se observa que la desaparición de ciclohexeno y benzonitrilo es muy similar, la formación de epóxido y benzamida es idéntica y coincide exactamente con la desaparición de moles de benzonitrilo.



**Figura 6-123** Evolución de reactivos y productos para una relación 1 ciclohexeno:1 benzonitrilo:2 peróxido de hidrógeno: ciclohexeno (■), epóxido (●), benzonitrilo (△), benzamida (▽), peróxido de hidrógeno (○)

### 6.4.11.3 Separación del catalizador y del producto de la mezcla de reacción

En la reacción de epoxidación de ciclohexeno con materiales derivados de la hidrotalcita como catalizador se ha observado una conversión completa de la olefina para las 9 horas, es para ese tiempo para el que se estudia la separación del catalizador y del producto de la reacción.

Para este tiempo de reacción los elementos que quedan en la mezcla son metanol, epóxido de ciclohexeno, benzonitrilo y benzamida en unas cantidades típicas iguales a

### 6.4.12 Disolventes: etanol - agua

El etanol es un disolvente neutro prótico como el agua, menos polar pero completamente miscible. La polaridad de la mezcla etanol/agua se puede variar al cambiar la relación



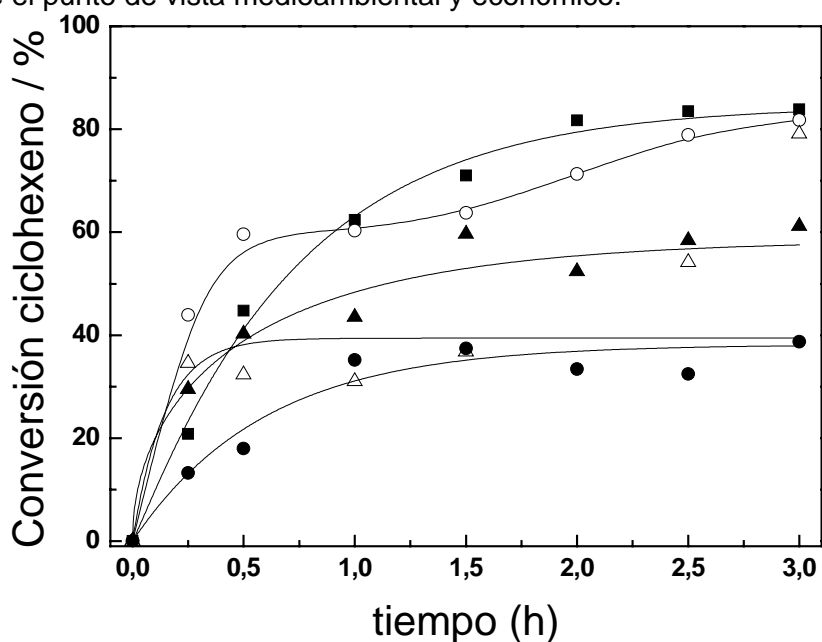
etanol/agua en la mezcla, de manera que estas mezclas se muestran como interesantes disolventes a la carta.

En el apartado 6.4.8 se estudiaron diferentes disolventes en la epoxidación de ciclohexeno, incluido el etanol que mostró buenos resultados para la conversión de la olefina aunque inferiores a los obtenidos por el metanol. Por otro lado la mezcla de reacción no es miscible en agua. Rosés (1993) determinó las la constante de autoprotólisis de algunos disolventes binarios agua-alcoholes en diferentes proporciones.

En el presente trabajo se ensayaron diferentes relaciones molares etanol/agua: 80-20%, 60-40%, 40-60% y 20-80%, en ésta última proporción la mezcla de reacción no es miscible, las condiciones de operación y los resultados se muestran en la tabla 5-35.

En la figura 6-124 se realiza una comparación de estos disolventes con el metanol y el etanol. Se observa que conforme aumenta el contenido de agua en las mezclas aumenta la conversión de ciclohexeno y benzonitrilo a sus respectivos productos. Se observa que la mezcla etanol/agua con un contenido del 40% molar en etanol presenta resultados muy similares a los obtenidos para la reacción que utiliza metanol como disolvente, mientras que el resto de mezclas etanol/agua presentan un comportamiento intermedio entre el del metanol y el del etanol.

A la vista de los resultados se observa que el disolvente formado por la mezcla etanol/agua (40/60% molar), resulta una alternativa interesante frente al metanol en la epoxidación de olefinas, desde el punto de vista medioambiental y económico.



**Figura 6-124** Conversión de ciclohexeno con los disolventes: metanol (■), etanol-agua 40-60% molar (○), etanol-agua 60-40% molar (▲), etanol-agua 80-20% molar (△) y etanol (●)

El análisis termogravimétrico de los sólidos recuperados es equivalente al del etanol que se muestra en la figura 6-89.

#### 6.4.13 Otros materiales

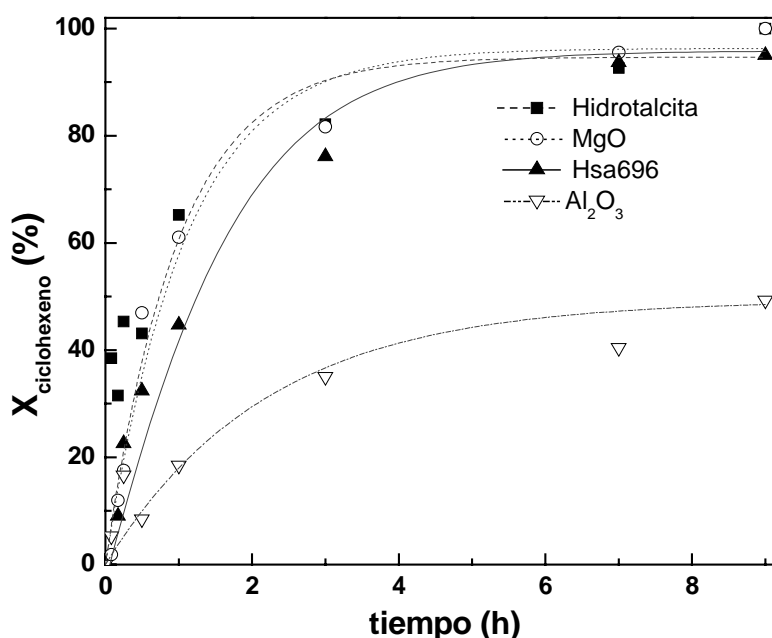
Para estudiar el comportamiento de otros materiales de naturaleza semejante a los materiales derivados de la hidrotalcita en la epoxidación de ciclohexeno, se ensayaron los

óxidos individuales de magnesio y aluminio, una hidrotalcita comercial y mezclas de óxidos de aluminio y magnesio de diferentes composiciones y sometidos a tratamientos previos.

#### 6.4.13.1 Óxidos de magnesio y aluminio

Se llevó a cabo la determinación de la actividad catalítica de los óxidos de magnesio y aluminio, comparándola con la actividad con la de un material derivado de la hidrotalcita sintetizado en este trabajo y de relación Mg/Al=3 y con una hidrotalcita comercial suministrada por la empresa Suëd-chemie (cibasc) – Hsa696. Con objeto de utilizar todos los materiales en las mismas condiciones se calcinaron todos los sólidos a 450°C.

Con respecto a la conversión de ciclohexeno se alcanzaron los mejores valores para el material obtenido de la descomposición de la hidrotalcita sintetizada en el laboratorio. El sólido comercial y la magnesia poseen buenas propiedades para la reacción, mientras que la alúmina alcanza únicamente un valor próximo al 50% para la conversión de ciclohexeno en nueve horas, como se muestra en la figura 6-125.



**Figura 6-125** Resultados para la epoxidación de ciclohexeno para diferentes sólidos calcinados a 450°C

Teniendo en cuenta los valores para el área superficial y los resultados para la epoxidación de ciclohexeno, es la hidrotalcita el mejor material comparado con la hidrotalcita comercial (Hsa696) y el MgO.

**Tabla 6-43** Valores para el área superficial específica de los sólidos

Material	Tipo de isoterma	Área superficial específica (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )
Alúmina	IV (histéresis H2)	279
Magnesia	IIb (histéresis H3)	9
Hidrotalcita	IIb (histéresis H3)	141
Hsa696	IIb (histéresis H3)	65

La diferencia entre la hidrotalcita y la magnesia estriba en que el área superficial es bastante inferior y en que el MgO presenta un número muy bajo de centros activos. Se ha descrito en bibliografía una teoría que supone que el número de centros activos depende de la

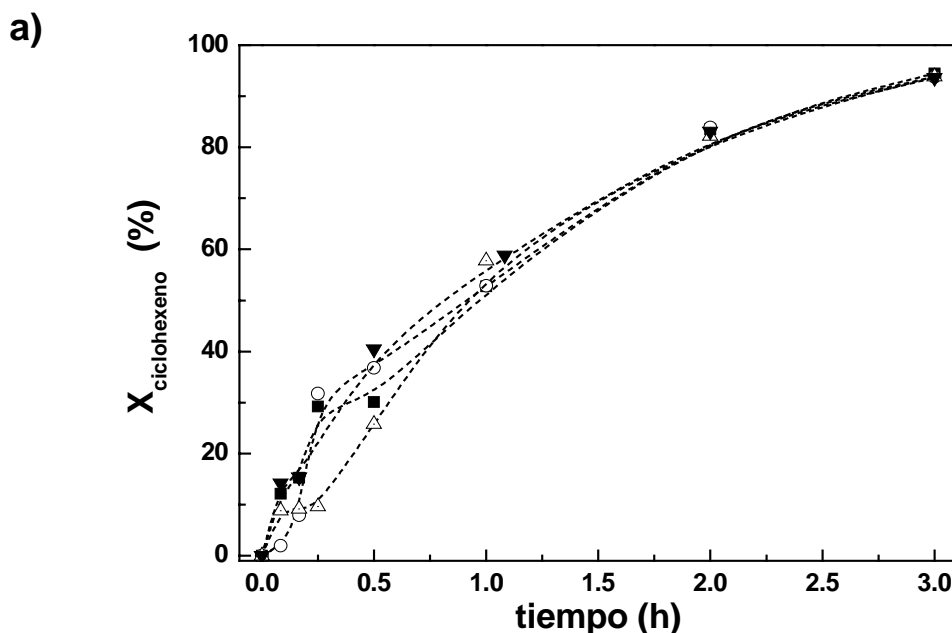
naturaleza de los cationes, siendo en la hidrotalcita de Mg y Al: 1/6 de los átomos trivalentes del sólido (Sánchez-Valente, 2000).

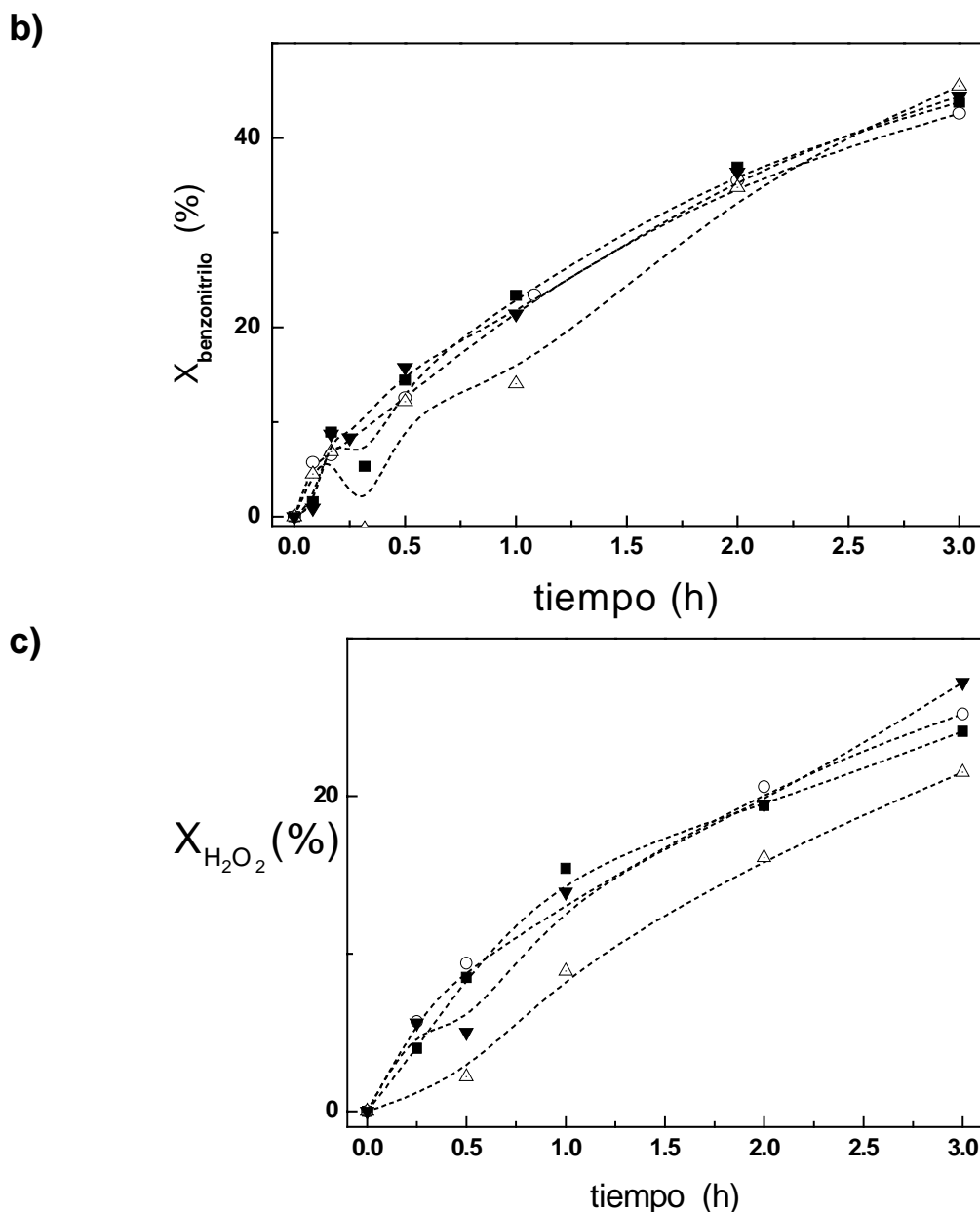
#### 6.4.13.2 Mezclas de óxidos de magnesio y aluminio

Para estimar la actividad catalítica de mezclas de óxidos de magnesio y aluminio y compararlo con los materiales derivados de la hidrotalcita se trabajó con mezclas físicas de óxidos de relación  $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  6 y 10 que conducen a relaciones  $\text{Mg}/\text{Al}=3$  y 5 respectivamente.

Los sólidos finales se obtuvieron a partir de dos tipos de tratamiento. El primer tratamiento consistió en la calcinación previa de los óxidos de magnesio y aluminio a  $450^\circ\text{C}$  y su mezcla física posterior hasta la obtención de las dos relaciones  $\text{Mg}/\text{Al}$  comentadas. El segundo tratamiento comienza como el primero pero tras la mezcla de óxidos, el material obtenido es calcinado a  $450^\circ\text{C}$ .

Las condiciones de reacción de estos experimentos se detallan en la tabla 5-38. Se observa que no existen diferencias en la evolución de reactivos y productos en función de la relación  $\text{Mg}/\text{Al}$  o del tratamiento en la mezcla de óxidos, tal y como muestra la figura 6-126.





**Figura 6-126** Evolución de los reactivos y productos en la epoxidación para las distintas mezclas de sólidos (a) conversión ciclohexeno, (b) conversión de benzonitrilo, (c) conversión de peróxido de hidrógeno: (■) mezcla óxidos Mg/Al=3, (○) mezcla óxidos Mg/Al=5 (△) mezcla óxidos calcinados Mg/Al=3, (▼) mezcla óxidos calcinados Mg/Al=5

#### 6.4.13.3 Catalizador homogéneo

Con el objetivo de comparar la actividad catalítica de una base homogénea con el sólido derivado de la hidrotalcita se adiciona hidróxido sódico en la epoxidación de ciclohexeno.

#### 6.4.14 Simulación con Aspen

Mediante la herramienta de Aspen se ha conseguido simular la mezcla de reacción y así predecir su comportamiento en algunos aspectos: temperatura de ebullición de la mezcla, miscibilidad de mezclas y de composiciones.

## 6.5 Reacciones de condensación

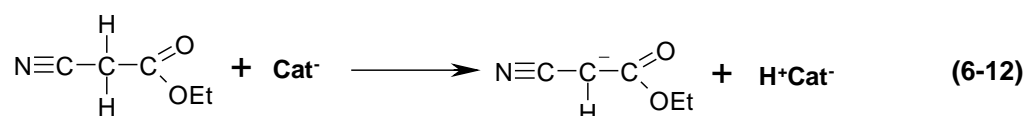
Los materiales sintetizados se ensayan como catalizadores en diferentes condensaciones, la condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y cianoacetato de etilo y la condensación aldólica mixta de benzalacetona y benzaldehído.

### 6.5.1 Condensación de Knoevenagel

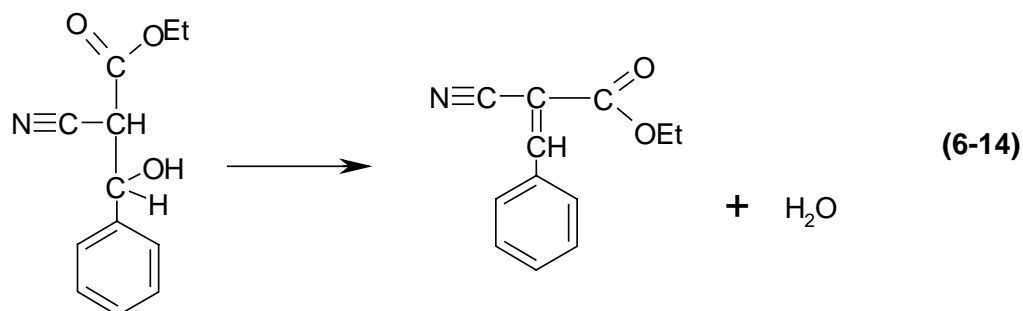
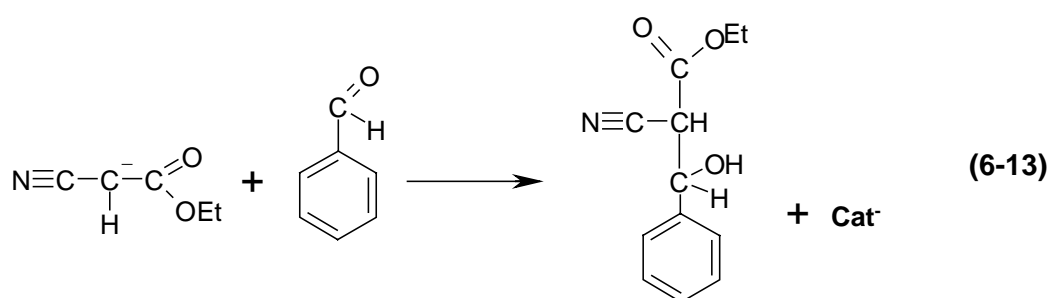
Los materiales tipo hidrotalcita con diferentes relaciones Mg/Al y materiales sintetizados con diferentes cationes se utilizaron como catalizadores en la condensación de Knoevenagel.

El mecanismo de la condensación de benzaldehído con compuestos metilénicos, como el cianoacetato de etilo, sobre catalizadores básicos, se puede describir de la siguiente manera:

La primera etapa en la condensación de Knoevenagel es la formación de un carbanión por la pérdida de un hidrógeno situado en el carbono  $\alpha$  debido a la abstracción de un protón por el centro básico del catalizador.

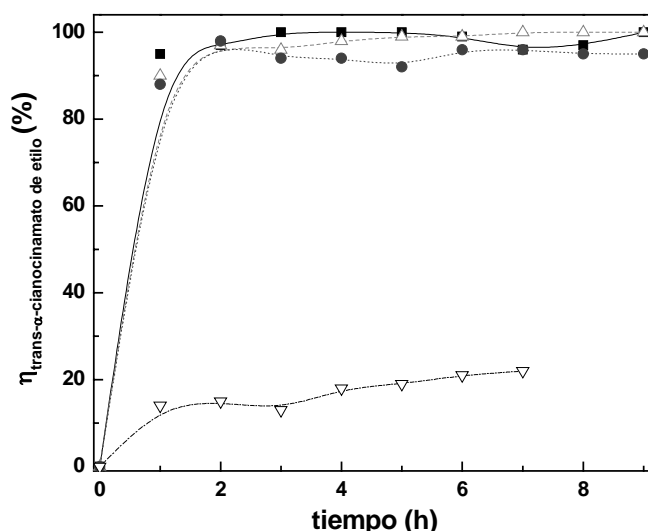


El carbanión, nucleófilo, tiende a reaccionar con el átomo de carbono situado en el grupo carbonilo del benzaldehído, electrófilo, formando un enlace carbono-carbono (C-C) y el correspondiente oxianión. El oxianión abstrae el protón previamente cedido originando el alcohol correspondiente. Por último, se produce la eliminación del grupo hidroxilo, que da lugar a la formación de un doble enlace (C=C) y se restablece el centro activo del catalizador, generándose una molécula de agua.



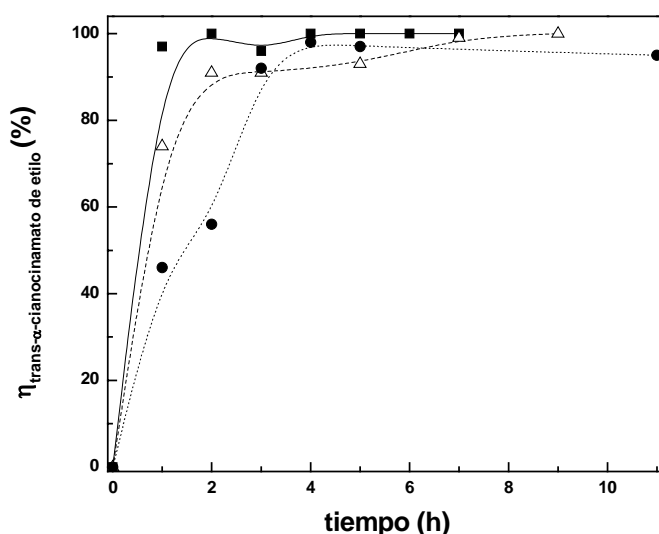
La reacción de condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y cianoacetato de etilo se produce en ausencia de catalizador con un rendimiento al producto en torno al veinte por ciento.

Cuando se utilizan como catalizadores los materiales sintetizados en el laboratorio de diferentes relaciones  $Mg/Al=1,2$  y  $3$  (S - 7, S - 8 y S - 1 respectivamente) se observan elevados rendimientos a productos, cercanos al cien por cien para la primera hora de reacción. El producto no se descompone como se muestra en la figura 6-127 en la que se ha representado la evolución del mismo para un tiempo de nueve horas.



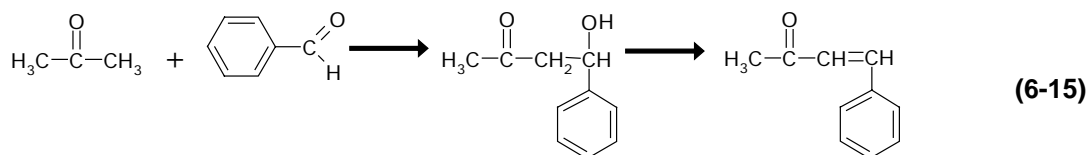
**Figura 6-127** Evolución para el rendimiento de trans- $\alpha$ -cianocinamato de etilo en función de la relación  $Mg/Al$ : 5 (■), 4 (△), 3 (●) y blanco (▽)

Se ensayan en la condensación de Knoevenagel, materiales derivados de la hidrotalcita con diferentes cationes: Ca-Al, Ni-Al y Cu-Al (S - 18, S - 20 y S - 10 respectivamente). La actividad catalítica para los diferentes materiales sigue el orden  $Ca-Al > Ni-Al > Cu-Al$  como se muestra en la figura 6-128. Todos los materiales alcanzan rendimientos superiores al noventa por ciento para las tres horas de reacción.

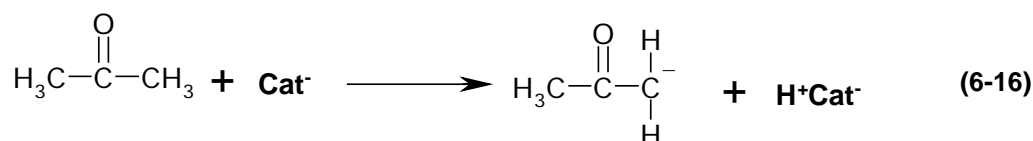


**Figura 6-128** Evolución para el rendimiento de trans- $\alpha$ -cianocinamato de etilo para diferentes cationes en la hidrotalcita: Ca-Al (■), Ni-Al (△), Cu-Al (●)

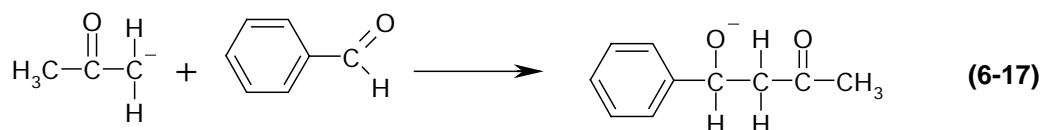
## 6.5.2 Condensación aldólica



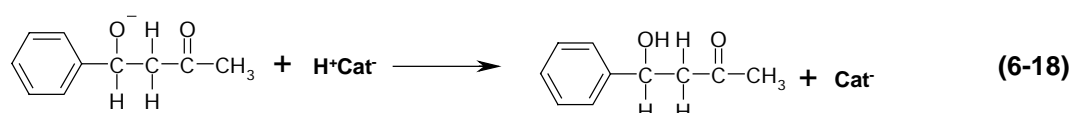
De forma análoga a como sucede en la condensación de Knoevenagel, la primera etapa de la reacción es la formación de un carbanión por la pérdida de un hidrógeno situado en el carbono  $\alpha$  debido a la abstracción de un protón por el centro básico del catalizador.



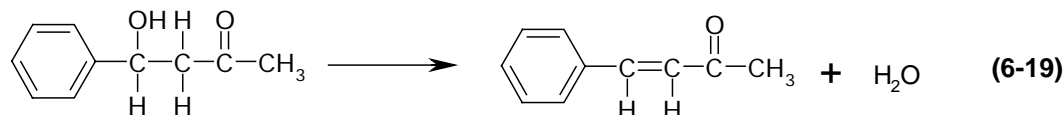
El carbanión, nucleófilo, tiende a reaccionar con el átomo de carbono situado en el grupo carbonilo del benzaldehído, electrófilo, formando un enlace carbono-carbono (C-C) y el correspondiente oxianión.



El oxianión capta el protón previamente cedido originando el alcohol correspondiente.



Por último se produce la eliminación del grupo hidroxilo, que da lugar a la formación de un doble enlace carbono-carbono (C=C) y se restablece el centro activo del catalizador, generándose una molécula de agua.



En la condensación aldólica mixta de benzaldehído y acetofenona se ensaya un material derivado de la hidrotalcita de relación  $\text{Mg}/\text{Al} = 3$ . Se obtiene un veintiun por ciento de conversión a las tres horas de reacción. En esta reacción se precisan de centros muy básicos. No se produce la reacción entre benzaldehído y acetona.





## 7. Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos en la presente investigación, tanto en la síntesis de materiales como en la aplicación de los mismos, se extraen las siguientes conclusiones:

### 7.1 Síntesis de materiales tipo hidrotalcita

1. La síntesis de materiales tipo hidrotalcita es posible mediante la incorporación de aniones carbonato o cloruros en su estructura, ambos sólidos con propiedades muy similares. La utilización de cloruros obliga a la realización de al menos dos intercambios con carbonato sódico para eliminar los cloruros. El método que utiliza nitratos permite la síntesis de materiales con una gran diversidad de cationes.
2. Las condiciones de operación en la síntesis influyen sobre la naturaleza final del sólido, realizando la síntesis de hidrotalcitas con una velocidad de agitación igual a 300 r.p.m. tanto durante los períodos de adición y envejecimiento, con un tiempo de envejecimiento de 18 horas y con un orden de adición tal que la disolución de los nitratos se adiciona sobre la disolución del agente precipitante se obtienen los mejores sólidos desde el punto de vista cristalográfico.
3. La cantidad de agente precipitante (hidróxido sódico) es el factor determinante en la relación  $M_2/M_3$ -f de los materiales tipo hidrotalcita Mg/Al sintetizados, en el intervalo de 1,2 a 4,4. La adición de una cantidad de agente precipitante inferior a la necesaria supone la incorporación en el precipitado de los nitratos de los cationes correspondientes.
4. La relación  $M_2/M_3$ -f afecta principalmente a la cantidad y naturaleza de los centros básicos de estos materiales, ya que para un valor de 3, 3 parece existir....
5. La síntesis de materiales con diferentes cationes sólo permite obtener materiales tipo hidrotalcita con adecuados valores cristalográficos en el caso de los sólidos de composición Co-Al y Ni-Al, existiendo otros sólidos en los cuales se presenta la estructura de la hidrotalcita junto con la de los hidróxidos o nitratos correspondientes.
6. Los materiales con estructura tipo hidrotalcita presentan valores para el área superficial superiores ( $100\text{-}300\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ).
7. La descomposición de los materiales tipo hidrotalcita conduce a la formación de óxidos mixtos de los cationes involucrados en el sólido de interesantes propiedades. La estructura laminar del sólido desaparece debido a la eliminación del agua y de los carbonatos interlaminares para una temperatura que depende de la naturaleza de cada sólido:  $325^\circ\text{C}$  para Mg-Al,  $250^\circ\text{C}$  para Ni-Al y  $175^\circ\text{C}$  para Co-Al. A partir de esas temperaturas el sólido está formado por una mezcla de óxidos de naturaleza amorfa, que conforme aumenta la temperatura aumenta su orden de cristalinidad.
8. El área superficial aumenta con la temperatura de descomposición hasta los  $350^\circ\text{C}$  debido a los canales formados durante la elución de los grupos carbonato e hidroxilo ( $83\text{ a }370\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ). A partir de esa temperatura disminuye el valor para el área superficial ( $370\text{-}200\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  a  $650^\circ\text{C}$ ) debido a la formación de una fase

cristalina asociada al óxido mixto de los cationes involucrados, sin la formación de la espinela que aparece a temperaturas superiores a los 1000°C.

9. La naturaleza y número de centros básicos en estos materiales está muy influenciada por la temperatura de calcinación de los mismos. A 140°C sólo existen centros de basicidad fuerte asociados a los hidroxilos laminares que se comportan como centros básicos de Brönsted. A partir de los 250°C comienzan a aparecer centros básicos de basicidad baja asociados a pares ácido-base de Lewis del tipo M-O. Desde los 350°C sólo existen dos tipos de centros, los de basicidad fuerte y los de basicidad débil, conforme aumenta la temperatura de calcinación predominan los últimos hasta que desaparecen completamente los centros de basicidad fuerte.

## **7.2 Ensayo catalítico: descomposición de isopropanol**

10. En los materiales derivados de la hidrotalcita de composición Mg-Al existe una clara influencia de la relación  $M_2/M_3-f$  sobre el rendimiento a acetona en la descomposición de isopropanol, rendimiento que va asociado a las propiedades básicas del sólido. Conforme aumenta la relación, aumenta el rendimiento a acetona con la excepción del sólido de relación  $M_2/M_3-f = 1,2$  que presenta el rendimiento a acetona más elevado en el intervalo 1,2 a 4,4.
11. El rendimiento a acetona disminuye conforme aumenta la temperatura de calcinación hasta los 650°C, temperatura a la cual comienza a aumentar, el rendimiento máximo se produce para sólidos calcinados a 350°C.
12. La aplicación de materiales tipo óxidos con diferentes cationes permite la comparación de sus propiedades ácido-básicas entre sí con la de sólidos como el óxido de aluminio y el de magnesio. El orden creciente para la selectividad a acetona es el siguiente:  $Al_2O_3 < Mg-Al < Ca-Al < MgO < Co-Al < Ba-Al < Fe-Al < Mn-Al < Cu-Al < Mg-Cr < Ni-Al < Zn-Al$ .

## **7.3 Epoxidación de ciclohexeno**

13. El método de epoxidación desarrollado por Payne en 1961 que utiliza nitrilos para la activación del peróxido de hidrógeno es un método reproducible y eficaz.
14. La temperatura de reacción en la epoxidación de ciclohexeno no debe superar la temperatura de ebullición de la mezcla (70°C) por lo que se es conveniente trabajar a una temperatura de 60°C.
15. La relación  $M_2/M_3-f = 3,3$  para los sólidos Mg-Al representa un máximo de actividad en la epoxidación de ciclohexeno en el intervalo 1,2 a 4,4, para el cual la conversión de la olefina aumenta hasta alcanzar este valor.
16. La epoxidación de ciclohexeno con benzonitrilo y peróxido de hidrógeno utilizando los materiales sintetizados tipo hidrotalcita, Ni-Al y Co-Al, permite únicamente la descomposición del peróxido de hidrógeno sin conversión significativa de la olefina.
17. El aumento en la temperatura de calcinación supone un incremento en la conversión de ciclohexeno hasta la temperatura de 550°C, temperatura por encima de la cual no se obtienen conversiones superiores a las de 550°C.

18. La naturaleza del agente activante afecta en gran medida al rendimiento en la epoxidación. Los nitrilos presentan mejores resultados como agente activante que las amidas. Los agentes activantes con nitrilos que contienen protones ácidos en la posición  $\alpha$ , tales como el isobutironitrilo, proporcionan bajos rendimientos en la epoxidación de ciclohexeno, más de un 50% inferiores a los obtenidos por el benzonitrilo.
19. Los disolventes apolares no permiten la mezcla de los reactivos y productos en la epoxidación de ciclohexeno, de manera que se descartan como disolventes en la reacción. Los alcoholes son los disolventes más adecuados para este sistema, destacando entre todos ellos el metanol.
20. La ecuación cinética que describe el sistema de epoxidación ciclohexeno-peróxido de hidrogeno-benzonitrilo-materiales derivados de la hidrotalcita.

$$-\frac{d[\text{ciclohexeno}]}{dt} = \frac{d[\text{epóxido}]}{dt} = k[\text{ciclohexeno}][\text{benzonitrilo}]^2[\text{peróxido}]^2$$

21. La reutilización de los sólidos recuperados tras un ciclo catalítico en la epoxidación de ciclohexeno es inviable debido a la disminución de la actividad de los mismos hasta un 50% de la inicial. El tratamiento térmico de los sólidos hasta 600°C entre ciclos catalíticos es método de reutilización adecuado en la epoxidación de ciclohexeno ya que se mantiene la actividad del mismo. El tratamiento hasta 600°C permite la desorción de los productos y reactivos de la superficie del catalizador.
22. Las mezclas de etanol y agua se muestran como excelentes disolventes en la epoxidación de ciclohexeno desde un punto de vista de actividad, economía y medioambiental. La mezcla de etanol – agua de composición 40-60% molar obtiene resultados equivalentes a los del metanol.

#### 7.4 Reacciones de condensación

23. Un aumento en la relación  $M_2/M_3$ -f hasta 3,3 en los materiales tipo hidrotalcita de composición Mg-Al supone un incremento en la actividad de estos catalizadores en la condensación de Knoevenagel. Los sólidos sintetizados con diferentes cationes y ensayados en la condensación muestran el siguiente orden de actividad Ca-Al>Ni-Al>Cu-Al.
24. Los sólidos tipo hidrotalcita de relación  $M_2/M_3$ -f = 3,3 calcinados a 450°C obtienen un veintiun por ciento de actividad en la condensación aldólica de acetofenona y benzaldehído.

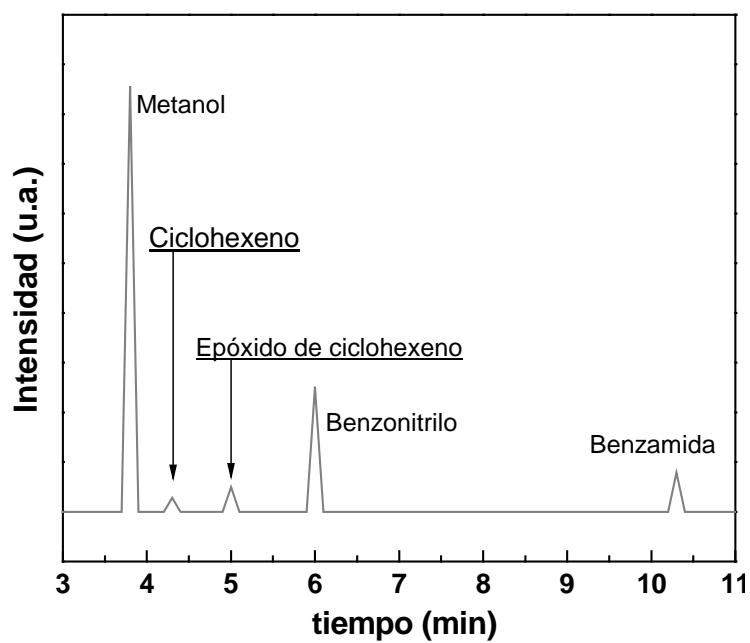




## 8. Recomendaciones

De los resultados y las conclusiones obtenidas en esta investigación se deducen las siguientes recomendaciones:

1. Estudiar la influencia de la relación  $M_2/M_3$ -f para los materiales tipo hidrotalcita en un intervalo más amplio.
2. Ampliar el estudio de la síntesis de materiales tipo hidrotalcita con otros cationes diferentes al magnesio, aluminio, níquel y cobalto.
3. Estudiar la influencia de la temperatura de descomposición en la descomposición de isopropanol para los materiales tipo hidrotalcita de níquel y cobalto.
4. Llevar a cabo la aplicación de los materiales sintetizados con diferentes cationes en reacciones que involucren centros tipo redox.







## 9. Apéndice

### 9.1 Síntesis de hidrotalcitas

#### 9.1.1 Análisis por fluorescencia de rayos X

A partir del análisis por fluorescencia de rayos X se obtiene la fórmula química y la relación Mg/Al de los materiales tipo hidrotalcita sintetizados. La tabla 9-1, muestra un ejemplo de resultados para el análisis por fluorescencia de rayos X, en el cual se obtiene el porcentaje en peso de cada uno de los elementos que forman parte del sólido

**Tabla 9-1** Resultados para el análisis de fluorescencia de rayos X

Elemento	% p/p
O	42,0
Mg	41,1
Al	15,3
Si	0,55
P	0,21
Ca	0,08
Fe	0,02
Cu	0,01
Mo	0,01
Otros	0,68
Suma	100,0

La relación Mg/Al a partir de los pesos moleculares se calcula del siguiente modo:

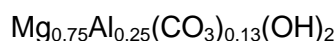
$$\frac{Mg}{Al} = \frac{\frac{\%p/p \text{ Mg}}{Pm \text{ Mg}}}{\frac{\%p/p \text{ Al}}{Pm \text{ Al}}} = \frac{\frac{41,08}{24,3}}{\frac{15,3}{26,98}} = 3$$

Todas las hidrotalcitas sintetizadas con esta relación molar de partida resultan con la misma relación Mg/Al igual a 3.

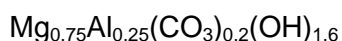
A partir de la relación Mg/Al se puede calcular la fórmula química de la hidrotalcita, ya que se cumple:



Para una relación Mg/Al=3, se obtiene que x=0,25, por lo tanto la fórmula química resulta:



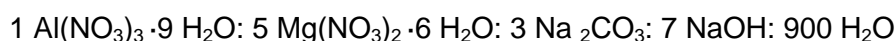
A partir de los resultados del análisis elemental se comprueba si se cumple la fórmula y en caso de discrepancia se corrige de forma que queda del siguiente modo:



### 9.1.2 Cálculo de un experimento completo de síntesis

A continuación y a modo de ejemplo se describen los cálculos para la determinación de la cantidad de reactivos empleados en la síntesis de hidrotalcitas según el método descrito en el apartado 4.2.1.1., experimento E-4. Los cálculos se detallan para un volumen final de un litro.

La relación molar utilizada en la síntesis es:



La disolución A, que contiene los precursores catiónicos, se prepara a partir de las cantidades indicadas en la tabla 9-2 referencia bibliográfica con el objetivo de sintetizar más cantidad de material en cada proceso.

**Tabla 9-2** Cantidades de la disolución A en la síntesis de hidrotalcitas

Disolución A			Propiedades	
Compuesto	Mol	gramos	Pm (g·mol <sup>-1</sup> )	Pureza (p/p%)
Mg (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	0,30	76,92	256,41	100
Al (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9 H <sub>2</sub> O	0,06	22,06	375,14	98
H <sub>2</sub> O	33,3	600	18,00	100

A su vez, la disolución B, de los compuestos precipitantes, contiene las siguientes cantidades de reactivos, indicadas en la tabla 9-3 :

**Tabla 9-3** Composición de la disolución B en la síntesis de hidrotalcitas

Disolución B			Propiedades	
Compuesto	Mol	gramos	Pm (g·mol <sup>-1</sup> )	Pureza (p/p%)
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,18	19,27 g	105,99	99
NaOH	0,42	17,14	40,00	98
H <sub>2</sub> O	20	360	18,00	100

### 9.1.3 Cálculo del pH de síntesis

Cuando en una disolución existen varios iones capaces de precipitar con un reactivo común, es posible precipitar escalonadamente dichos iones en determinadas condiciones, hasta llegar a un punto en el que la precipitación puede ser simultánea, y que queda caracterizado por un equilibrio iónico entre ellos.

El producto de solubilidad de una sal cualquiera se define:

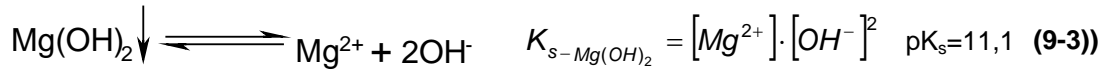
$$K_s = [M^+][A^-] \quad (9-1)$$

$$pK_s = 10^{-K_s} \quad (9-2)$$

Donde se ha expresado el producto de solubilidad en función de la concentración de los iones en vez de en función de las actividades, lo que es una aproximación válida para disoluciones diluidas.

En general, comenzará a precipitar primero el ión que necesite menor concentración de precipitante (hidróxido sódico) para alcanzar su producto de solubilidad, es decir, el ión que posee un valor mayor de  $pK_s$ , o lo que es lo mismo, un menor valor del producto de solubilidad  $K_s$ .

Los productos de solubilidad para los hidróxidos formados en la hidrotalcita se expresan de la siguiente manera:



A la vista de los valores de los  $pK_s$  para los cationes que participan en la estructura de la hidrotalcita, se observa que es el hidróxido de aluminio el que empieza a precipitar en la síntesis de la hidrotalcita.

El cálculo del pH de la precipitación se realiza a partir del producto de solubilidad de los hidróxidos que participan en la estructura de la hidrotalcita:  $\text{Mg(OH)}_2$  y  $\text{Al(OH)}_3$  y el producto iónico del agua.

$$pH + pOH = 14 \quad (9-5)$$

$$pOH = -\log[\text{OH}] \quad (9-6)$$

Mediante la combinación de las ecuaciones 9-3 a 9-6 se obtiene la expresión del pH necesario para la precipitación de cada uno de los hidróxidos.

El pH para el hidróxido de aluminio se obtiene de la siguiente ecuación:

$$pH_{\text{Al(OH)}_3} = 14 + \log \left( \sqrt[3]{\frac{K_{s-\text{Al(OH)}_3}}{[\text{Al}^{3+}]}} \right) \quad (9-7)$$

Mientras que para el pH del hidróxido de magnesio se utiliza la siguiente expresión:

$$pH_{\text{Mg(OH)}_2} = 14 + \log \left( \sqrt[2]{\frac{K_{s-\text{Mg(OH)}_2}}{[\text{Mg}^{2+}]}} \right) \quad (9-8)$$

De manera genérica para el cálculo del pH de precipitación de cualquier hidróxido puede utilizarse la siguiente expresión:

$$pH_{\text{M(OH)}_n} = 14 + \log \left( \sqrt[n]{\frac{K_s}{[M^{n+}]}} \right) \quad (9-9)$$

Los valores de pHs de precipitación obtenidos para cada uno de los hidróxidos que forman la hidrotalcita a las concentraciones de la síntesis (0,1 y 0,5 para el aluminio y el magnesio respectivamente) son:

$$pH_{\text{Al(OH)}_3} = 3,2 \quad pH_{\text{Mg(OH)}_2} = 8,6$$

El pH de la precipitación debe cumplir un requisito: ser mayor o igual que el del hidróxido más soluble, en este caso 8,6 y no superar el valor de 10 para no formar preferentemente como impureza los hidróxidos de los cationes en disolución.

Durante la síntesis, al adicionarse la disolución de nitratos sobre el hidróxido sódico, se forma preferentemente el hidróxido de aluminio y después el de magnesio. Esta condición reajusta la relación Mg/Al del sólido final.

#### 9.1.4 Patrones de difracción de rayos X

A continuación se indican los patrones utilizados en la técnica de difracción de rayos X, que han sido extraídos de la base de datos JCPDS –ICDD2003 (Internacional Centre Diffraction Data).

##### 9.1.4.1 Hidrotalcita: Patrón ASTM 14-191

Denominación=Hidrotalcita, Carbonato hidróxido doble de magnesio y aluminio hidrotado.

Fórmula= $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Peso molecular =  $603,98 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Volumen [CD]= $189,61 \text{ Å}^3$ .

$D_x=1,984 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

$D_m=2,060 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

Origen de la muestra= Espécimen procedente de Snarum (Noruega).

Parámetros cristalográficos:

Simetría hexagonal

$a=3,07$

$c=23,23$

Radiación= $\text{FeK}_\alpha$

$\lambda=1,93730 \text{ Å}$

SS/FOM:  $F10=3(0.1470,23)$

**Tabla 9-4** Parámetros cristalográficos para el patrón de la hidrotalcita 14-191

Ángulo 2 $\theta$ °	espaciado (d) Å	I/I <sub>0</sub> *100 %	h	k	l
11,5	7,69	100	0	0	3
22,9	3,88	70	0	0	6
34,7	2,58	20	0	0	9
39,1	2,3	20	0	1	5
46,3	1,96	20	0	1	8
49,2	1,85	10			
52,2	1,75	10	1	0	10
55,7	1,65	10	0	1	11
60,6	1,53	20	1	1	0
61,8	1,50	20	1	1	3
74,0	1,28	10	2	0	5

Además del patrón cristalográfico indicado para la hidrotalcita hay algunos más(89-460, 41-1428,22-700)aunque el primero es el más utilizado.

### 9.1.4.2 Brucita: Patrón ASTM 7-239

Denominación=Brucita, hidróxido de magnesio

Peso molecular =  $58,32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Volumen [CD]= $40,90 \text{ Å}^3$ .

$D_x=2,368 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

$Z=1$ .

Origen de la muestra= Espécimen procedente de Maryland (USA).

Parámetros cristalográficos:

Simetría hexagonal

$a=3,15$

$c=4,77$

Radiación= $\text{CuK}_{\alpha 1}$

$\lambda=1,54056 \text{ Å}$

SS/FOM:  $F26=28(0.0290,32)$

**Tabla 9-5** Parámetros cristalográficos para el patrón de la brucita 7-239

Ángulo	e	I/Io*100	h	k	l	Ángulo	e	I/Io*100	h	k	l
20 °	Å	%				20 °	Å	%			
18,6	4,77	90	0	0	1	96,3	1,03	6	2	0	3
32,8	2,72	6	1	0	0	96,8	1,03	2	2	1	0
38,0	2,36	100	1	0	1	99,8	1,01	8	2	1	1
50,8	1,79	55	1	0	2	107,6	0,95	2	0	0	5
58,6	1,57	35	1	1	0	108,3	0,95	6	1	1	4
62,1	1,49	18	1	1	1	109,1	0,94	8	2	1	2
68,2	1,37	16	1	0	3	116,0	0,91	4	3	0	0
68,8	1,36	2	2	0	0	117,7	0,90	1	1	0	5
72,0	1,31	12	2	0	1	118,3	0,90	2	2	0	4
80,5	1,19	2	0	0	4	119,4	0,89	2	3	0	1
81,2	1,18	10	2	0	2	126,0	0,86	6	2	1	3
87,1	1,12	2	1	1	3	141,6	0,82	4	1	1	5
89,7	1,09	4	1	0	4	156,7	0,81	4	2	2	0

### 9.1.4.3 Óxido de magnesio: Patrón ASTM 4-829

Denominación=Óxido de magnesio

Fórmula química= $\text{MgO}$

Peso molecular =  $40,30 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Volumen [CD]= $74,78 \text{ Å}^3$ .

$D_x=3,580 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

$D_m=3,560 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

$Z=4$ .

Parámetros cristalográficos:

Simetría cúbica centrada en las caras

$a=4,21$

Radiación= $\text{CuK}_{\alpha 1}$

$\lambda=1,54056 \text{ \AA}$

SS/FOM: F10=56(0.0180,10)

**Tabla 9-6** Parámetros cristalográficos para el patrón del óxido de magnesio 4-829

Ángulo	espaciado (d)	I/I <sub>0</sub> *100	h	k	l
2 $\theta$ °	Å	%			
36,9	2,43	10	1	1	1
42,9	2,11	100	2	0	0
63,3	1,49	52	2	2	0
74,7	1,27	4	3	1	1
78,6	1,22	12	2	2	2
94,0	1,05	5	4	0	0
105,7	0,97	2	3	3	1
109,7	0,94	17	4	2	0
127,2	0,86	15	4	2	2
143,6	0,81	3	5	1	1

#### 9.1.4.4 Espinela de magnesio y aluminio: Patrón ASTM 21-1152

Denominación=Espinela, óxido mixto de magnesio y aluminio

Fórmula química= $\text{MgAl}_2\text{O}_4$

Peso molecular =  $58,32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Volumen [CD]= $528,12 \text{ \AA}^3$ .

$D_x=3,579 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

Z=8.

Origen de la muestra= Espécimen procedente de Maryland (USA).

Parámetros cristalográficos:

Simetría hexagonal

$a=3,15$

$c=4,77$

Radiación= $\text{CuK}_{\alpha 1}$

$\lambda=1,54056 \text{ \AA}$

SS/FOM: F26=28(0.0290,32)

**Tabla 9-7** Parámetros cristalográficos para el patrón de la espinela de magnesio y aluminio 21-1152

Ángulo	(d)	I/I <sub>0</sub> *100	h	k	l	Ángulo	(d)	I/I <sub>0</sub> *100	h	k	l
2 $\theta$ °	Å	%				2 $\theta$ °	Å	%			
19,0	4,66	35	1	1	1	91,0	1,08	6	6	4	2
31,2	2,86	40	2	2	0	94,1	1,05	12	7	3	1
36,8	2,44	100	3	1	1	99,3	1,01	8	8	0	0

Ángulo 2θ °	(d) Å	I/I <sub>o</sub> *100 %	h	k	l	Ángulo 2θ °	(d) Å	I/I <sub>o</sub> *100 %	h	k	l
38,5	2,33	4	2	2	2	107,9	0,95	2	6	6	0
44,8	2,02	65	4	0	0	116,9	0,90	6	8	4	0
55,7	1,65	10	4	2	2	120,5	0,89	2	9	1	1
59,4	1,55	45	5	1	1	121,7	0,88	2	8	4	2
65,2	1,43	55	4	4	0	126,8	0,86	2	6	6	4
68,6	1,37	4	5	3	1	130,7	0,85	8	9	3	1
74,1	1,28	4	6	2	0	138,1	0,82	18	8	4	4
77,3	1,23	8	5	3	3	143,0	0,81	2	7	7	1
78,4	1,22	2	6	2	2	152,7	0,79	2	10	2	0
82,6	1,17	6	4	4	4	160,7	0,78	12	9	5	1
85,8	1,13	2	5	5	1						

#### 9.1.4.5 Boehmita: Patrón ASTM 1-1283

Denominación=Boehmita, óxido de aluminio hidratado

Fórmula química= $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O

Peso molecular = 119,98 g·mol<sup>-1</sup>.

Volumen [CD]=127,12 Å<sup>3</sup>.

Dx=6,269 g·cm<sup>-3</sup>.

Dm=3,290 g·cm<sup>-3</sup>.

Z=4.

Parámetros cristalográficos:

Simetría ortorrómbica

a=3,78

b=11,8

c=2,85

a/b=0,32

c/b=0,24

Z=4

Radiación=MoK<sub>α</sub>

λ=0,709 Å

SS/FOM: F18=3(0.2160,27)

**Tabla 9-8** Parámetros cristalográficos para el patrón de la boehmita 1-1283

Ángulo 2θ °	(d) Å	I/I <sub>o</sub> *100 %	h	k	l	Ángulo 2θ °	(d) Å	I/I <sub>o</sub> *100 %	h	k	l
14,4	6,15	60	0	2	0	53,5	1,71	2			
19,4	4,58	2				54,9	1,67	25	1	5	1
22,1	4,02	2				57,9	1,59	2	2	4	0
24,1	3,69	3				60,0	1,54	6	2	1	1
28,1	3,17	80	1	2	0	61,3	1,51	2			

Ángulo 2θ °	(d) Å	I/I <sub>0</sub> *100 %	h	k	l	Ángulo 2θ °	(d) Å	I/I <sub>0</sub> *100 %	h	k	l
33,0	2,71	2	0	1	1	63,7	1,46	25	2	3	1
34,5	2,60	2				64,7	1,44	20	0	7	1
38,2	2,35	60	1	4	0	66,8	1,40	12	0	2	2
41,0	2,20	2	1	1	1	67,9	1,38	12			
42,8	2,11	4				69,0	1,36	2	2	6	0
44,6	2,03	2				70,1	1,34	2	1	7	1
45,8	1,98	8	1	3	1	71,2	1,31	50	2	5	1
48,9	1,86	100	2	0	0	74,0	1,28	2	0	4	2
51,6	1,77	18	1	6	0	75,4	1,26	2			

## 9.2 Reacciones en fase gas

### 9.2.1 Análisis cromatográfico de los productos de reacción en fase gas

Como se ha indicado en el apartado 3.2, los productos de esta reacción se separan en dos fases a la salida del reactor (gas y líquido), y se analizan mediante cromatografía de gases, utilizando un cromatógrafo de gases VARIAN 3400. Los productos líquidos son recogidos en un condensador dispuesto para tal fin y se analizan utilizando un detector de ionización de llama (F.I.D.) acoplado a una columna TRACSL, referencia TRG43(6% cianopropilfenil – 94%dimetilpolisiloxano, ligada y entrecruzada) de 30 m de longitud, 0,53 mm de diámetro interno y un espesor de fase de 3 µm.

Las condiciones para el análisis de estas muestras se recogen en la tabla 9-9:

**Tabla 9-9** Condiciones para el análisis cromatográfico de los productos condensados en la descomposición de isopropanol

Volumen de muestra analizada	1 µl
Temperatura inyector	150 °C
Temperatura detector	200 °C
Temperatura de la columna	45°C-7,5 min 200°C-25°C·min <sup>-1</sup>
Gas portador	Helio
Caudal columna gas portador	2 mL·min <sup>-1</sup>
Relación split	19 (37.5/2 mL·min <sup>-1</sup> )
Atenuación (valor de la integral)	8
Rango (señal del detector)	10

El programa de temperaturas del horno donde se ubica la columna consiste en un primer tramo isoterma de 7,5 minutos a 45°C, tiempo en el cual se logran separar la acetona y el isopropanol. A continuación se calienta hasta 240°C a una velocidad de 25°C·min<sup>-1</sup>, temperatura a la que se mantiene durante 7,2 min, con el objetivo de separar los subproductos de la reacción de condensación de la acetona. El tiempo total de análisis es de 22,5 minutos.



En las condiciones de análisis descritas, el isopropanol presenta un tiempo de retención de 6 min, mientras que la acetona lo hace a 5,6 min. Entre los subproductos de la reacción destacan el éter isopropilo (8,1min), 4-metil-2-pentanol (12, 9 min), 3,3,5-trimetilciclohexanol (17 min).

Los productos gaseosos de la descomposición de isopropanol, principalmente agua y propileno, se analizan mediante cromatografía de gases, utilizando un detector de conductividad térmica (T.C.D.), acoplado a una columna Hayesep D80/100 de 6 pulgadas longitud y 1/8" de diámetro. Estos productos se recogen en una bolsa de muestreo de gases tal y como se detalla en el apartado 4.2.2.

Los análisis se realizan las condiciones que se muestran en la tabla 9-10:

**Tabla 9-10** Condiciones para el análisis cromatográfico para los productos no condensados en la descomposición de isopropanol

<b>Volumen de muestra analizada</b>	250 $\mu\text{L}$
<b>Temperatura inyector</b>	240°C
<b>Temperatura detector</b>	240°C
<b>Temperatura del filamento</b>	280°C
<b>Temperatura de la columna</b>	240°C – 3 min
<b>Gas portador</b>	Helio
<b>Caudal columna gas portador</b>	2 mL·min <sup>-1</sup>
<b>Relación split</b>	19 (37.5/2 mL·min <sup>-1</sup> )
<b>Atenuación (valor de la integral)</b>	8
<b>Rango (señal del detector)</b>	0,5

Mediante CG – T.C.D. se detecta un 1% de acetona en el producto gas que no condensa. Se utiliza un programa de temperaturas isoterma a 240°C durante tres minutos.

En la tabla 9-11, se detallan los tiempos de retención para el análisis cromatográfico de los productos no condensados en la descomposición de isopropanol.

**Tabla 9-11** Tiempos de retención para el detector de conductividad térmica

<b>Compuesto</b>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	Acetona
<b>Tiempo de retención (min)</b>	0,3	0,5	1,2

### Calibrado de los productos de reacción en el análisis cromatográfico

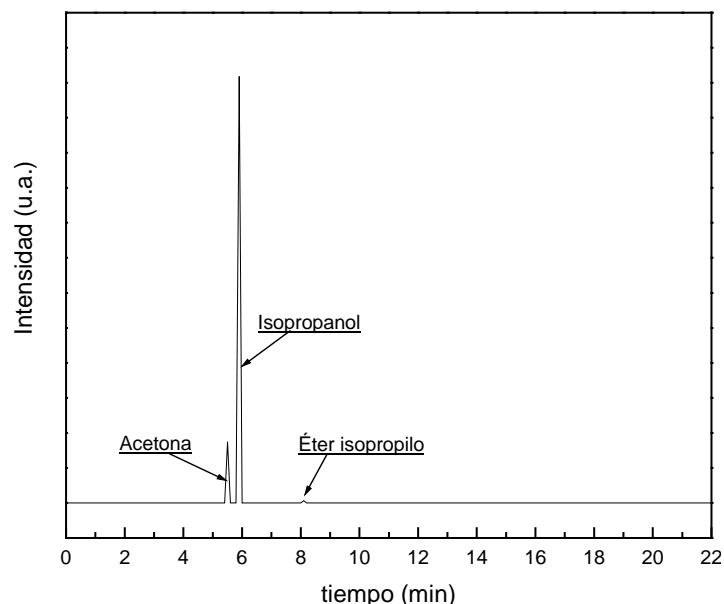
El calibrado del cromatograma que permite la cuantificación de los productos de reacción se realizó a partir de patrones. Se relaciona el porcentaje en peso de cada compuesto con el porcentaje en área del cromatograma y se realiza un ajuste de los datos experimentales mediante mínimos cuadrados, las ecuaciones que se obtienen se muestran a continuación:

La identificación de los picos se ha realizado a partir de los tiempos de retención de sustancias puras convencionales inyectadas en las condiciones especificadas anteriormente. Y las rectas de calibrado para los dos productos mayoritarios se definen en función del porcentaje en área cromatográfica para cada uno de ellos (A) y el porcentaje en masa:

$$\%g_{\text{acetona}} = 1,003 \%A_{\text{Acetona}} \quad (9-10)$$

$$\%g_{\text{isopropanol}} = 0,995 \%A_{\text{isopropanol}} \quad (9-11)$$

El cromatograma típico de los productos de reacción se muestra en la figura 9-1.



**Figura 9-1** Análisis cromatográfico de la descomposición de isopropanol para dos horas de reacción: Experimento EN-5

### 9.2.2 Cálculo de un experimento completo de una reacción en fase gas

A modo de ejemplo se detallan los cálculos requeridos en un experimento en fase gas, el experimento EN-5 (para un tiempo de reacción de 2 horas), incluido en el conjunto de experimentos que estudian la influencia de la temperatura de calcinación sobre esta reacción. Los resultados del experimento se muestran en la tabla 5-8.

La relación molar de este experimento es 1 ciclohexeno:2,7 benzonitrilo:7 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (35% en peso) en 60 mL de disolvente.

Las cantidades molares de los compuestos que intervienen en el medio líquido de la reacción se muestran en la tabla 9-19, se utiliza un número de moles tal que se obtenga un volumen de metanol de 60 mL, resultando un volumen final de la mezcla de reacción de 83,3 mL.

A partir del análisis cromatográfico y de las expresiones (9-10) y (9-11) se calculan los porcentajes en masa de acetona e isopropanol

A continuación se calculan los parámetros de reacción para el experimento E-21.

La conversión molar de ciclohexeno se define como  $X_c$  y se calcula mediante la siguiente expresión, utilizando los datos a un tiempo de quince minutos:

$$X_c = \frac{(\text{moles}_{\text{ciclohexeno}})_0 - (\text{moles}_{\text{ciclohexeno}})_t}{(\text{moles}_{\text{ciclohexeno}})_0} \cdot 100 = \frac{(0,0234 - 0,0185)}{0,0234} \cdot 100 = 21\% \quad (9-12)$$

El rendimiento de epóxido de ciclohexeno se define como los moles de epóxido de ciclohexeno producidos por cada cien moles de ciclohexeno alimentados y se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\eta_{\text{epóxido de ciclohexeno}} = \frac{(\text{moles}_{\text{epóxido de ciclohexeno}})_t}{(\text{moles}_{\text{ciclohexeno}})_0} \cdot 100 \quad (9-13)$$

La selectividad molar del epóxido se define como los moles de epóxido formado por cada cien moles de ciclohexeno reaccionados, se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$S_{ec} = \frac{(\text{moles}_{\text{epóxido de ciclohexeno}})_t - (\text{moles}_{\text{epóxido de ciclohexeno}})_0}{(\text{moles}_{\text{ciclohexeno}})_0 - (\text{moles}_{\text{ciclohexeno}})_t} \cdot 100 \quad (9-14)$$

Por definición estos parámetros están relacionados según:

$$S_{\text{epóxido de ciclohexeno}} = \frac{\eta_{\text{epóxido de ciclohexeno}}}{X_{\text{ciclohexeno}}} \quad (9-15)$$

### 9.3 Reacciones en fase líquida

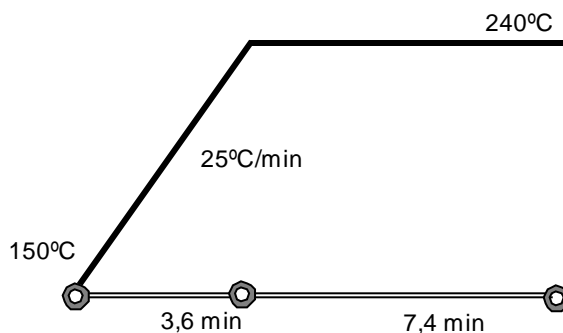
#### 9.3.1 Análisis cromatográfico en reacciones de epoxidación de olefinas

En el análisis de los productos de epoxidación se utiliza el mismo cromatógrafo usado para la descomposición de isopropanol. Los productos de esta reacción en fase líquida se analizan utilizando un detector de ionización de llama (F.I.D.) acoplado a la misma columna utilizada en el análisis de la descomposición de isopropanol. Para los experimentos que utilizan diferentes disolventes o agentes activantes se utilizan otros programas de temperatura acordes a las propiedades de los compuestos de la mezcla de reacción. Las condiciones del análisis cromatográfico en la epoxidación de olefinas se muestran en la tabla 9-12 :

**Tabla 9-12** Condiciones del análisis cromatográfico para la epoxidación de olefinas utilizando metanol como disolvente

<b>Volumen de muestra analizada</b>	1 µL
<b>Temperatura inyector</b>	180 °C
<b>Temperatura detector</b>	250 °C
<b>Temperatura de la columna</b>	150°C 240°C-25°C·min <sup>-1</sup> -7,4 min
<b>Gas portador</b>	Helio
<b>Caudal columna gas portador</b>	2 mL·min <sup>-1</sup>
<b>Relación split</b>	19 (37,5/2 mL·min <sup>-1</sup> )
<b>Atenuación (valor de la integral)</b>	8
<b>Rango (señal del detector)</b>	10

En este caso, el horno de la columna inicialmente a 150°C, se calienta hasta 240°C a una velocidad de 25°C·min<sup>-1</sup>, a la que se mantiene 7,4 minutos. El tiempo total de análisis es de 11 minutos.



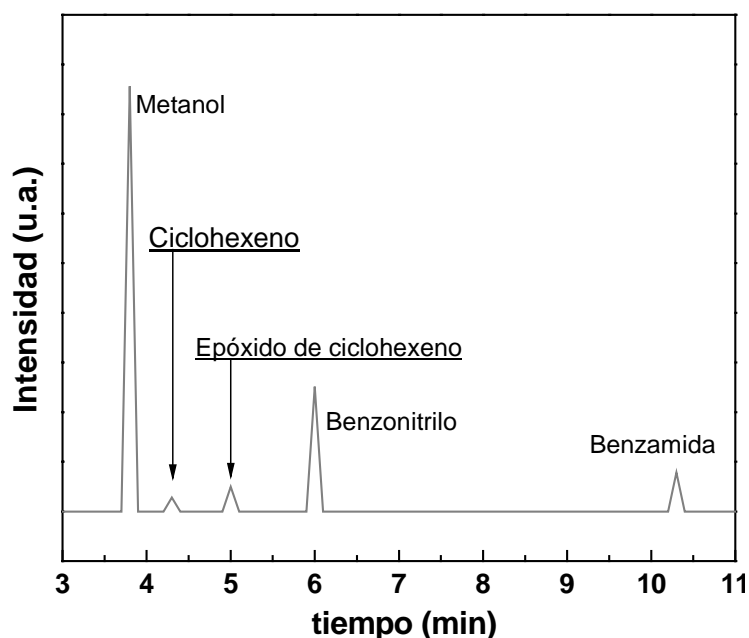
**Figura 9-2** Programa de temperaturas para el horno de columna en la epoxidación de ciclohexeno con metanol.

En estas condiciones de análisis se consiguen separar cromatográficamente todos los compuestos de la reacción siendo los tiempos de retención de estos compuestos los que se presentan en la tabla 9-13.

**Tabla 9-13** Tiempos de retención cromatográficos para los productos de la epoxidación de ciclohexeno

Compuesto	Metanol	Ciclohexeno	Epóxido de ciclohexeno	de	Benzonitrilo	Benzamida
Tiempo de retención (min)	3,8	4,3	5		6	10,3

La figura 9-3, representa el cromatograma típico de un experimento, en el que no se aprecian subproductos. Los compuestos se separan en orden a su punto de ebullición o de fusión.



**Figura 9-3** Análisis cromatográfico de la epoxidación de ciclohexeno para una hora de reacción: Experimento E-28

En algunos casos al utilizar agentes activantes diferentes al benzonitrilo, los programas del cromatógrafo cambian. Para el acetonitrilo se utiliza un programa que comienza en

45°C, se mantiene a esa temperatura durante 7,5 min y con una rampa de 25°C·min<sup>-1</sup> alcanza los 240°C. Los tiempos de retención son 4 minutos para el metanol, 6,3 minutos para el acetonitrilo, 10,4 para el ciclohexeno, 14,5 para el epóxido y 14,6 para la acetamida. Cuando se utiliza acetamida como agente activante, la diferencia del programa de temperaturas respecto a cuando se utiliza benzonitrilo es que la rampa de temperaturas hasta los 240°C es de 15 °C·min<sup>-1</sup>. Los tiempos de retención en este caso son 3,6, 4,1, 4,8 y 5,1 minutos para el metanol, ciclohexeno, epóxido y acetamida respectivamente.

### Calibrado de los productos de reacción en el análisis cromatográfico

En este caso la cuantificación de los productos se realizó mediante un patrón interno. Como patrón interno se utilizó como compuesto de referencia el propio disolvente ya que permanece inalterable durante todo el proceso y esto facilita la manipulación y análisis de las muestras de reacción.

El factor de respuesta de cada compuesto se define a partir de la siguiente expresión:

$$\text{factor respuesta} = \frac{\frac{\text{masa}_{\text{compuesto}}}{\text{masa}_{\text{patrón interno}}}}{\left( \frac{\text{Área}_{\text{cromatográfica-compuesto}}}{\text{Área}_{\text{cromatográfica-patrón interno}}} \right)} \quad (9-16)$$

Los factores de respuesta para los compuestos de la reacción dependen del disolvente utilizado y se muestran en la tabla 9-14.

**Tabla 9-14** Factores de respuesta para los productos obtenidos en la epoxidación

Factores de respuesta				
Disolvente	Ciclohexeno	Epóxido de ciclohexeno	Benzonitrilo	Benzamida
Metanol	0,465	0,432	0,348	0,472
Etolol	0,508	0,614	0,493	0,688
Isopropanol	0,600	0,726	0,588	0,840
EtOH-H <sub>2</sub> O	0,557	0,626	0,504	0,668
Acetonitrilo	0,535	0,554	-	3,048*
Dimetilformamida	0,369	0,382	0,312	0,343

\*Acetamida

Cuando se utilizan otros agentes activantes diferentes al benzonitrilo, los factores de respuesta son los que se muestran en la tabla 9-15.

**Tabla 9-15** Factores de respuesta para los productos obtenidos en la epoxidación para los diferentes agentes activantes

Factores de respuesta				
Disolvente	Ciclohexeno	Epóxido de ciclohexeno	Nitrilo	Amida
Acetonitrilo	0,395	0,370	0,664	-
Acetamida	0,424	0,490	-	1,012

Factores de respuesta				
Disolvente	Ciclohexeno	Epóxido de ciclohexeno	Nitrilo	Amida
Benzamida	0,390	0,420	-	0,407
Isobutironitrilo	0,444	0,348	0,415	1,179
Isobutiramida	0,458	0,436	-	0,564

La masa de cada compuesto se deduce a partir de la ecuación (9-16) como:

$$masa_{compuesto} = factor\ respuesta \cdot masa_{patrón\ interno} \cdot \left( \frac{Área_{cromatográfica-compuesto}}{Área_{cromatográfica-patrón\ interno}} \right) \quad (9-17)$$

### 9.3.2 Análisis cromatográfico en reacciones de condensación de Knoevenagel

Los productos de estas reacciones en fase líquida se analizan mediante cromatografía de líquidos de alta resolución (H.P.L.C.). El instrumento utilizado es un cromatógrafo VARIAN 9050 conectado a un detector de luz ultravioleta-visible. La columna está construida en acero inoxidable. Su diámetro externo es de 1/4 de pulgada, su longitud 25 cm y su diámetro interno de 4,6 mm. El relleno de la columna (fase estacionaria) está constituido por Microsorb MV (C18) de 5 micras de tamaño medio de partícula.

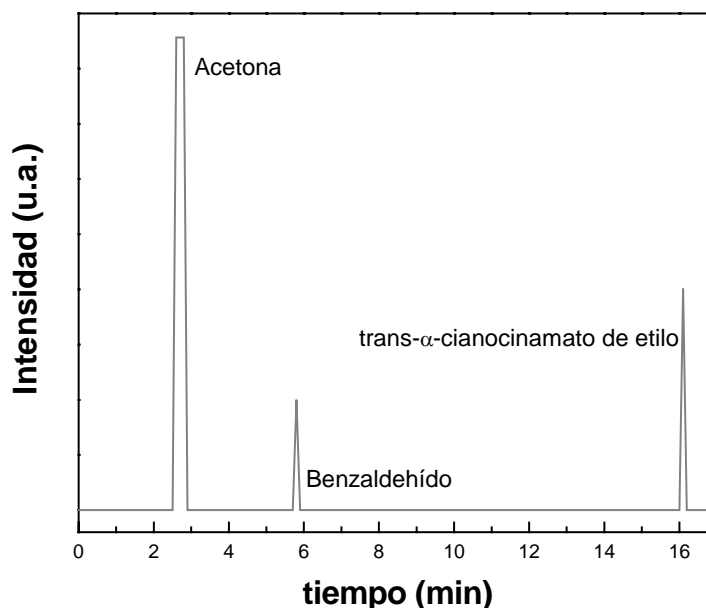
La fase móvil empleada es una mezcla de acetonitrilo y agua al 50% en volumen, ambos con calidad para uso en cromatografía de líquidos. El caudal del portador fue de 1 mL·min<sup>-1</sup>. y el volumen de muestra inyectado de 20 µL. Se trabajó a temperatura ambiente.

En las condiciones de análisis se consiguen separar cromatográficamente todos los compuestos de la reacción siendo los tiempos de retención de estos compuestos, que se presentan en la tabla 9-16:

**Tabla 9-16** Tiempos de retención para los compuestos de la condensación de Knoevenagel

Compuesto	Acetona	Benzaldehído	Trans- $\alpha$ -cianocinamato de etilo
Tiempo de retención (min)	2,6	5,8	16,1

En la figura 9-17 se representa un cromatograma de reacción para la condensación de Knoevenagel.



**Tabla 9-17** Cromatograma en la condensación de Knoevenagel de acetona y benzaldehído

### Calibrado de los productos de reacción en el análisis cromatográfico

Para determinar mediante el análisis cromatográfico los productos de reacción y debido a la elevada señal cromatográfica de los mismos es necesario realizar dos diluciones con la muestra recogida de la reacción. La primera dilución se realiza tomando 0,5 g de la muestra de reacción que se diluyen hasta 10 g en acetona. En la segunda dilución se toman 0,5 g como alícuota de la primera dilución y se llevan hasta 10 g en fase móvil (acetonitrilo/H<sub>2</sub>O 50%v/v).

El calibrado se obtiene relacionando la concentración del producto (trans-α-cianocinamato de etilo) con el área obtenida en el cromatógrafo, tal y como se relacionan en la ecuación (9-18).

$$C_{\text{trans-}\alpha\text{-cianocinamato de etilo}} = 2,738 \cdot 10^{-5} + 2,496 \cdot 10^{-10} \cdot \text{Acromatográfica}_{\text{trans-}\alpha\text{-cianocinamato de etilo}} \quad (9-18)$$

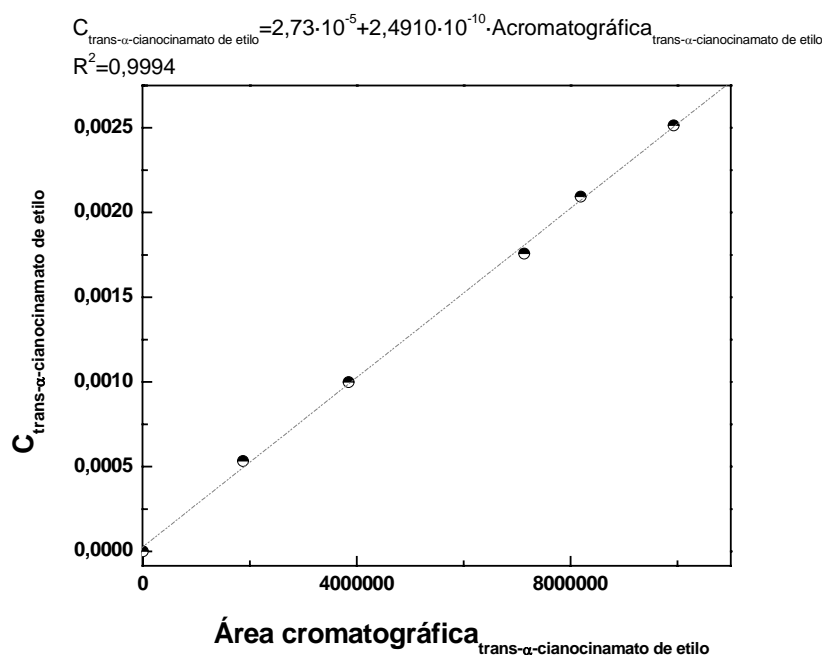
Siendo la concentración del producto

$$C_{\text{trans-}\alpha\text{-cianocinamato de etilo}} (\%p/p) = \frac{g_{\text{cianocinamato}}}{g_{\text{reacción}}} \cdot \frac{g_{\text{dilución en acetona}}}{g_{\text{muestra 1ª dilución}}} \cdot \frac{g_{\text{dilución en fase móvil}}}{g_{\text{muestra en 2ª dilución}}} \quad (9-19)$$

Y el rendimiento a producto se define de la siguiente manera:

$$\eta_{\text{trans-}\alpha\text{-cianocinamato de etilo}} (\%p/p) = \frac{\frac{C_{\text{trans-}\alpha\text{-cianocinamato de etilo}} (\%p/p)}{Pm_{\text{trans-}\alpha\text{-cianocinamato de etilo}}}}{\frac{C_{\text{benzaldehído}} (\%p/p)}{Pm_{\text{benzaldehído}}}}} \quad (9-20)$$

La representación obtenida del calibrado del análisis cromatográfico de esta reacción se incluye en la figura 9-4.



**Figura 9-4** Recta de calibrado del análisis cromatográfica para la condensación de Knoevenagel

### 9.3.3 Análisis cromatográfico de los productos de la reacción de condensación aldólica

Se utiliza una disolución tampón fosfato ( $\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{KH}_2\text{PO}_4$ ) de pH = 2, para conseguir la separación cromatográfica de acetofenona y benzaldehído. Como fase móvil se emplea una mezcla de acetonitrilo- $\text{H}_2\text{O}$  y el tampón fosfato, de caudal  $0,8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  para una longitud de onda de 280nm[E. Burtscher / J. Chromatogr. 252 (1982) 167-176].

En este caso los tiempos de retención son los que se presentan en la siguiente tabla:

**Tabla 9-18** Tiempos de retención para los compuestos de la condensación aldólica de acetona y benzaldehído

Compuesto	Acetona	Benzaldehído	Benzalacetona
Tiempo de retención (min)	2,6	5,8	7,7

No se muestra el cromatograma de reacción debido a su gran similitud con la condensación de Knoevenagel

### Calibrado de los productos de reacción en el análisis cromatográfico

De manera análoga a como se trabajó con la condensación de Knoevenagel es necesario de nuevo hacer doble dilución de la muestra de reacción para poder realizar el análisis cromatográfico. En este caso de nuevo se toman 0,5 g de la muestra y se diluyen hasta 10 g con etanol. En la segunda dilución, 0,5 g de la disolución anterior se llevan hasta 10 g con la fase móvil (acetonitrilo/ $\text{H}_2\text{O}$  50%v/v).

### 9.3.4 Análisis por ultravioleta del peróxido de hidrógeno en la reacción de epoxidación de olefinas

El método de análisis de peróxido de hidrógeno es simple, específico y sensible (apartado 4.2.3). El complejo coloreado de  $\text{Ti-H}_2\text{O}_2$  es estable durante más de una

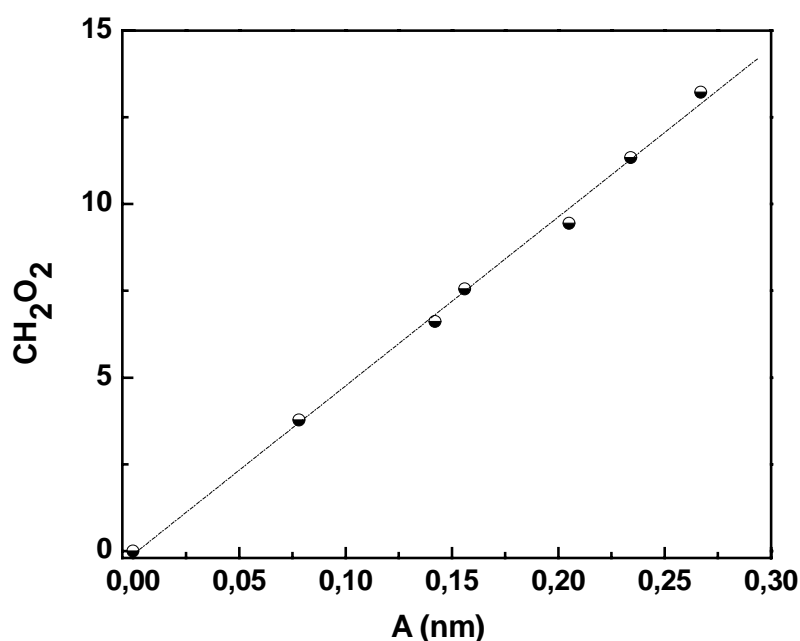


semana e insensible a la luz y a la temperatura. Este procedimiento permite una semicuantificación visual de la concentración de epóxido debido al color del complejo formado.

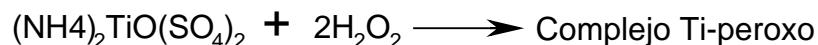
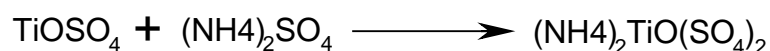
En el intervalo de concentraciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , existe una relación lineal entre la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y la absorbancia en el ultravioleta a 410 nm del complejo  $\text{Ti-H}_2\text{O}_2$ , que sigue la ecuación:

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2} = -1 \cdot 10^{-7} + 4,866 \cdot 10^{-5} \cdot A \text{ donde}$$

$C_{\text{H}_2\text{O}_2}$  es la concentración de peróxido de hidrógeno en  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  y  $A$  es la absorbancia en el ultravioleta del peróxido de hidrógeno a una longitud de onda de 410 nm



**Figura 9-5** Recta de calibrado para el análisis por ultravioleta de la concentración de peróxido de hidrógeno



**Figura 9-6** Formación del complejo coloreado  $\text{Ti-H}_2\text{O}_2$

### 9.3.5 Cálculo de un experimento completo en una reacción en fase líquida

Para ilustrar los cálculos requeridos en un experimento en fase líquida, se muestran los realizados para un experimento de epoxidación E-20 (para un tiempo de reacción de 3 horas), incluido en el conjunto de experimentos orientados a la elección del disolvente de reacción. Los resultados del experimento se muestran en la tabla 5-18.

La relación molar de este experimento es 1 ciclohexeno:2,7 benzonitrilo:7  $\text{H}_2\text{O}_2$  (35% en peso) en 60 mL de disolvente.

Las cantidades molares de los compuestos que intervienen en el medio líquido de la reacción se muestran en la tabla 9-19, se utiliza un número de moles tal que se obtenga un volumen de metanol de 60 mL, resultando un volumen final de la mezcla de reacción de 83,3 mL.

**Tabla 9-19** Cantidades molares de los reactivos y productos de la epoxidación de ciclohexeno

Reactivo	moles	gramos
Ciclohexeno	0,0232	1,922
Benzonitrilo	0,0624	6,498
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (35p/p%)	0,164	15,984

Una vez añadidas al reactor estas cantidades ya calculadas, se introduce el reactor en el baño termostatzado a 60°C. La cantidad de catalizador, 150 mg, se añade cuando la mezcla de reacción alcanza los 60°C; ese momento se toma como tiempo cero de la reacción.

A partir del análisis cromatográfico y de la expresión (9-17) se calculan las cantidades de los reactivos y productos para cada tiempo de tiempo de reacción.

A continuación se calculan los parámetros de reacción para el experimento E-21.

La conversión molar de ciclohexeno se define como  $X_c$  y se calcula mediante la siguiente expresión, utilizando los datos a un tiempo de quince minutos:

$$X_c = \frac{(\text{moles}_{\text{ciclohexeno}})_0 - (\text{moles}_{\text{ciclohexeno}})_t}{(\text{moles}_{\text{ciclohexeno}})_0} \cdot 100 = \frac{(0,0234 - 0,0185)}{0,0234} \cdot 100 = 21\% \quad (9-21)$$

El rendimiento de epóxido de ciclohexeno se define como los moles de epóxido de ciclohexeno producidos por cada cien moles de ciclohexeno alimentados y se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\eta_{\text{epóxido de ciclohexeno}} = \frac{(\text{moles}_{\text{epóxido de ciclohexeno}})_t}{(\text{moles}_{\text{ciclohexeno}})_0} \cdot 100 \quad (9-22)$$

La selectividad molar del epóxido se define como los moles de epóxido formado por cada cien moles de ciclohexeno reaccionados, se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$S_{ec} = \frac{(\text{moles}_{\text{epóxido de ciclohexeno}})_t - (\text{moles}_{\text{epóxido de ciclohexeno}})_0}{(\text{moles}_{\text{ciclohexeno}})_0 - (\text{moles}_{\text{ciclohexeno}})_t} \cdot 100 \quad (9-23)$$

Por definición estos parámetros están relacionados según:

$$S_{\text{epóxido de ciclohexeno}} = \frac{\eta_{\text{epóxido de ciclohexeno}}}{X_{\text{ciclohexeno}}} \quad (9-24)$$





## 10. Bibliografía

- Al-Abadleh, H.A.; Grassian, V.H.; "Oxide surfaces as environmental interfaces", *Surface Science Reports* **52** (2003) 63-161
- Allmann, R.; "The crystal structure of pyroaurite", *Acta Crystallographica Section B*, **24** (1968) 972-977.
- Aminoff, G.; Broomé, B.; *Kungl. Sven. Vetensk. Handl.* **9**, **3(5)** (1930) 23.
- Andrew, S.P. S.; "Theory and practice of the formulation of heterogeneous catalysts", *Chemical Engineering Science*, **36**, 9 (1981) 1431-1445.
- Aramendia, M.A.; Avilés, Y.; Benítez, J.A.; Borau, V.; Jiménez, C.; Marinas, J.M.; Ruiz, J.R.; Urbano, F.J.; "Comparative study of Mg/Al and Mg/Ga layered double hydroxides", *Microporous and Mesoporous Materials* **29** (1999) 319-328.
- Aramendia, M.A.; Borau, V.; Jiménez, C.; Marinas, J.M.; Luque, J.M.; Ruiz, Urbano, J.R.F.J.; "Synthesis and characterization of a novel Mg / In hydrotalcite like compound", *Materials Letters*, **43** (2000) 118-121.
- Aramendia, M.A.; Borau, V.; Jiménez, C.; Marinas, J.M.; Ruiz, J.R.; Urbano, F.J.; "XRD and H MAS NMR spectroscopic study of mixed oxides obtained by calcination of layered double hydroxides", *Materials Letters*, **46** (2000) 309-314.
- Aramendia, M. A.; Borau, V.; Marinas, J. M.; Ruiz, J. R.; Urbano, F. J.; "Activity of basic catalysts in the Meerwein-Ponndorf-Verley reaction of benzaldehyde with ethanol", *Journal of Colloid and Interface Science*, **238** (2001) 385-389.
- Aramendia, M.A.; Borau, V.; Jiménez, C.; Luque, J.M.; Marinas, J.M.; Ruiz, J.R.; Urbano, F.J.; "Epoxidation of limonene over hydrotalcite-like compounds with hydrogen peroxide in the presence of nitriles", *Applied Catalysis A: General* **216** (2001) 257-265.
- Aramendia, M.A.; Borau, V.; Jiménez, C.; Marinas, A.; Marinas, J.M.; Ruiz, J.R.; Urbano, F.J.; "Magnesium-containing mixed oxides as basic catalysts: base characterization by carbon dioxide TPD-MS and test reactions", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **218** (2004) 81-90.
- Arco, M. del; Martín, C.; Martín, I.; Rives, V.; Trujillano, R.; A FTIR spectroscopic study of surface acidity and basicity of mixed Mg, Al-oxides obtained by thermal decomposition of hydrotalcites, *Spectrochimica Acta Part A*, **49A (11)** (1993) 1575-1582.
- Arco, M. del; Gutiérrez, S.; Martín, C.; Rives, V.; Rocha, J.; "Effect of the Mg: Al ratio on borate (or silicate)/nitrate exchange in hydrotalcite", *Journal of Solid State Chemistry*, **151** (2000) 272-280.
- Armor, J. N.; "New catalytic technology commercialized in the USA during the 1990s", *Applied Catalysis A: General*, **222** (2001) 407-426.
- Auer, S.M.; Grunwaldt, J.-D. ; Köppel, R.A.; Baiker, A.; "Reduction of 4-nitrotoluene over Fe-Mg-Al lamellar double hydroxides", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **139** (1999) 305-313.
- Barrault, J.; Pouilloux, Y.; Clacens, J.M.; Vanhove, C.; Bancquart, S.; "Catalysis and fine chemistry", *Catalysis Today*, **75** (2002) 177-181.
- Barthomeuf, D.; "Basic zeolites: Characterization and uses in adsorption and catalysis", *Catal. Rev.*, **38 (4)** (1996) 521.
- Bartlett, P.D.; *Rec. Chem. Prog.* **11** (1950) 47-50.
- Basile, F.; Fornasari, G.; Gazzano, M.; Vaccari, A.; "Synthesis and thermal evolution of hydrotalcite-type compounds containing noble metals", *Applied Clay Science*, **16** (1986) 185-200.
- Bellotto, M.; Rebours, B.; Clause, O.; Lynch, J.; Bazin, D.; Elkaïm, E.; "A reexamination of hydrotalcite crystal chemistry", *Journal of Physical Chemistry*, **100** (1996) 8527-8534.
- Bellotto, M.; Rebours, B.; Clause, O.; Lynch, J.; Bazin, D.; Elkaïm, E.; "Hydrotalcite decomposition mechanism: a clue to the structure and reactivity of spinel-like mixed oxides", *Journal of Physical Chemistry*, **100** (1996) 8535-8542.

Béres, A.; Pálínkó, I.; Bertrand, J.-C.; Nagy, J.B.; Kiricsi, I.; "Dehydration and rehydration behaviour of layered double hydroxides: a study by X-Ray diffractometry and MAS-NMR spectroscopy", *Journal of Molecular Structure*, **410-411** (1997) 13-16.

Béres, A. Pálínkó, I.; Kiricsi, I.; Nagy, J.B.; Kiyozumi, Y.; Mizukami, F.; "Layered double hydroxides and their pillared derivatives-materials for solid base catalysis: synthesis and characterization", *Applied Catalysis A: General*, **182** (1999) 237-247

Berger, R. J.; Pérez-Ramírez, J.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A.; "Catalyst performance testing radial and axial dispersion related to dilution in fixed-bed laboratory reactors", *Applied Catalysis A: General*, **227** (2002) 321-333.

Berzelius, J.J.; "Quelques idées sur une nouvelle force agissant dans les combinaisons des corps organiques", *Ann. Chim. Phys.* **61** (1836) 146-151.

Blaser, H.-U.; Studer, M.; "The role of catalysis for the clean production of fine chemicals", *Applied Catalysis A: General*, **189** (1999) 191-204.

Bolognini, M.; Cavani, F.; Scagliarini, D.; Flego, C.; Perego, C.; Saba, M.; "Heterogeneous basic catalysts as alternatives to homogeneous catalysts: reactivity of Mg/Al mixed oxides in the alkylation of m-cresol with methanol", *Catalysis Today*, **2704** (2002) 1-9.

Brindley, G.W., Semple, R.E., *Clay Minerals* **23** (1977) 229-237.

Brindley, G.W.; Kikkawa, S.; "A crystal-chemical study of Mg,Al and Ni,Al hydroxyperchlorates and hydroxy-carbonates", *Amer. Mineral.* **64** (1979) 836-843.

Campanati, M.; Franceschini, S.; Piccolo, O.; Vaccari, A.; Zicmanis, A.; "Catalytic condensation of aromatic aldehydes with acetone on activated Mg-Al mixed oxides", *Catalysis communications* **5(3)** (2004) 145-150

Carja, G.; Nakamura, R.; Aida, T.; Niiyama, H.; "Textural properties of layered double hydroxides: effect of magnesium substitution by copper or iron", *Microporous and Mesoporous Materials*, **47** (2001) 275-284.

Carlino, S.; Hudson, M. J.; "Thermal Intercalation of Layered Double Hydroxides: Capric Acid into an Mg/Al LDH" *J. Mater. Chem* **5** (1995) 1433-1442.

Carpentier, J.; Lamonier, J.F.; Siffert, S.E.; Zhilinskaya, A.; Aboukais, A.; "Characterisation of Mg/Al hydrotalcite with interlayer palladium complex for catalytic oxidation of toluene", *Applied Catalysis A: General*, **6077** (2002) 1-14.

Carpentier, J.; Lamonier, J.-F.; Siffert, S.; Laversin, H.; Aboukais, A.; "Preparation and characterization of Co-Fe-Cu mixed oxides via hydrotalcite-like precursors for toluene catalytic oxidation", *Studies in Surface Science*, **142** (2002) 1197-1204.

Casenave, S.; Martínez, H.; Guimon, C.; Auroux, A.; Hulea, V.; Cordoneau, A.; Dumitriu, E.; "Acid-base properties of Mg-Ni-Al mixed oxides using layered double hydroxides as precursors", *Thermochimica Acta*, **379** (2001) 85-93.

Cavani, F.; Trifiró, F.; Vaccari, A.; "Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications", *Catalysis Today*, **11 no 2** (1991) 173-301.

Centi, G.; Perathoner, S.; "Reaction mechanism and control of selectivity in catalysis by oxides: Some challenges and open questions", *Int. J. Mol. Sci.*, **2** (2001) 183-196.

Chen, X.; Shen, Y.; Suib, S.; O'young, C. O.; "Catalytic decomposition of 2-propanol over different metal-cation-doped OMS-2 materials", *Journal of Catalysis*, **197** (2001) 292-302.

Chen, H.; Wang, J. M.; Pan, T.; Xiao, H. M.; Zhang, J. Q.; Cao, C. N.; "Effects of coprecipitated zinc on the structure and electrochemical performance of Ni/Al-layered double hydroxide", *International Journal of Hydrogen Energy*, **27** (2002) 489-496.

Chmielewski, L.; Kustrowski, P.; Rafalska-Lasocha, A.; Majda, D.; Dziembaj, R.; "Catalytic activity of Co-Mg-Al, Cu-Mg-Al and Cu-Co-Mg-Al mixed oxides derived from hydrotalcite in SCR of NO with ammonia", *Applied Catalysis B: Environmental*, **35** (2002) 195-210.

- Chmielarz, L.; Kustrowski, P.; Rafalska-Lasocha A.; Dziembaj, R.; "Influence of Cu, Co and Ni cations incorporated in brucite-type layers on thermal behaviour of hydrotalcites and reducibility of the derived mixed oxides", *Thermochimica Acta*, **395** (2003) 225-236.
- Choudary B.M., Kantam M.L., Bharathi B., Reddy C.V., "Superactive Mg-Al-O-t-Bu hydrotalcite for epoxidation of olefins" *Synlett*, (1998)1203-1204
- Choudary, B.M.; Kantam, M.L.; Santhi, P.L.; New and ecofriendly options for the production of specialty and fine chemicals", *Catalysis Today* **57** (2000) 17-32.
- Choudary, B.M.; Kantam, M.L.; Reddy, Ch.V.; Aranganathan, S.; Santhi, P.L.; Figueras, F.; "Mg-Al-O-t-Bu hydrotalcite: a new and efficient heterogeneous catalysts transesterification", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **159** (2000) 411-416.
- Choudary, B.M.; Kantam, M.L.; Kavita, B.; "Synthesis of 2-nitroalkanols by Mg-Al-O-t-Bu-hydrotalcite", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **169** (2001) 193-197.
- Choudary, B. M.; Kantam, M.L.; Reddy, C.V.; Bharathi, B.; Figueras, F.; "Wadsworth-Emmons reaction: the unique catalytic reaction by a solid base", *Journal of Catalysis* **218** (2003) 343-353.
- Climent, M.J.; Corma, A.; Iborra, S.; Primo, J.; "Base catálisis for fine chemicals production: Claisen-Schmidt condensation on zeolites and hydrotalcites for the production of chalcones and flavanones of pharmaceutical interest", *J. Catal.* **151** (1995) 60-66.
- Coluccia, S.; Tensch A.J.; Segall, R.L.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **74** (1978) 1769
- Constantino, R. L.; Pinnavaia, J., "Basic properties of  $Mg^{2+}_{1-x}Al^{3+}_x$  layered double hydroxides intercalated by carbonate, hydroxide, chloride, and sulfate anions", *Inorg. Chem.* **34** (1995) 883-892
- Constantino, U.; Curini, M.; Montanari, F.; Nocchetti, M.; Rosati, O.; "Hydrotalcite-like compounds as catalysts in liquid phase organic synthesis: I. Knoevenagel condensation promoted by  $[Ni_{0.73}Al_{0.27}(OH)_2(CO_3)_{0.135}]$ ", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **195(1-2)** (2003) 245-252
- Corma, A.; Fornés, V.; Rey, F.; "Hydrotalcite as base catalysts: influence of the chemical composition and synthesis conditions on the dehydrogenation of isopropanol", *Journal of Catalysis*, **148** (1994) 205-212.
- Das, N.; Samal, A.; "Synthesis, characterization and rehydration behaviour of titanium (IV) containing hydrotalcite like compounds", *Microporous and mesoporous materials* **72** (2004) 219-225.
- Di Cosimo, J.I.; Díez, V.K.; Xu, M.; Iglesia, E.; Apesteguía, C.R.; "Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al basic oxides", *Journal of Catalysis*, **178** (1998) 499-510.
- Díez, V.K.; Apesteguía, C.R.; Di Cosimo, J.I.; "Effect of the chemical composition on the catalytic performance of  $Mg_yAlO_x$  catalysts for alcohol elimination reactions", *Journal of Catalysis* **215** (2003) 220-233.
- Ding, Y.; Gao, Q.; Li, G.; Zhang, H.; Wang, J.; Yan, L.; Suo, J.; "Selective epoxidation of cyclohexene to cyclohexene oxide catalyzed by Keggin-type heteropoly compounds using anhydrous urea-hydrogen peroxide as oxidizing reagent and acetonitrile as the solvent", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **218** (2004) 161-170
- Duffy, J.A. "A review of optical basicity and its applications to oxidic systems", *Geochimica et Cosmochimica acta* **57** (1993) 3961
- Dula, R.; Wcislo, K.; Stoch, J.; Grzybowska, B.; Serwicka, E. M.; Kooli, F.; Bahranowski, K.; Gawel, A.; "Layered double hydroxide-derived vanadium catalysts for oxidative dehydrogenation of propane. Influence of interlayer - doping versus layer-doping", *Applied Catalysis A: General*, **230** (2002) 281-291.
- Duriez, C.; Chapon, C.; Henry, C.R.; Rickard, "Structural characterization of MgO(100) surfaces", *J.M.; Surf. Sci.* **230** (1990) 123-136
- Eng, P.J.; Trainor, T.P.; Brown Jr., G.E.; Waychunas, G.A.; Newville, M.; Sutton, S.R.; Rivers, M.L.; "Structure of the Hydrated- $\alpha$ - $Al_2O_3$  (0001) Surface" *Science* **288** (2000) 1029-1033.
- Feijen, E. J. P.; Martens, J. A.; Jacobs, P. A.; "Zeolites and their mechanism of synthesis", *Studies in Surface Science*, **84** (1994) 3-21.

Feitknecht, W; Gerber, M. (1942), *Helvetica Chimica Acta*, **25**, 131-137

Ferreira, O.P.; Alves, O.L.; Gouveia, D.L.; Souza Filho, A.G.; de Paiva, J.A.C.; Mendes Filho, J.; "Thermal decomposition and structural reconstruction effect on Mg-Fe-based hydrotalcite compounds", *Journal of Solid State Chemistry* **177** (2004) 3058-3069.

Finta, Z.; Hell, Z.; Balán, D.; Cwik, A.; Kemény, S.; Figueras, F.; "Mg-Al 3:1 hydrotalcite catalyst in the synthesis of cyclopropane carboxylic acid derivatives", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **161** (2000) 149-155.

Fraile, J.M.; García, J.I.; Mayoral, J.A.; Vispe, E.; "Optimization of cyclohexene epoxidation with dilute hydrogen peroxide and silica-supported titanium catalysts", *Applied Catalysis A: General* **245** (2003) 363-376.

Frost, R.L.; Ding, Z.; Martens, W.N.; Johnson, T.E.; Theo Klopogge, J.; "Molecular assembly in synthesized hydrotalcites of formula  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - a vibrational spectroscopic study, *Spectrochimica Acta Part A*, **59** (2003) 321-328.

Groppi, G.; Tronconi, E.; "Simulation of structured catalytic reactors with enhanced thermal conductivity for selective oxidation reactions", *Catalysis Today*, **69** (2001) 63-73.

Guida, A.; Louthy, M.H.; Tichit, D. Figuras, F; Geneste, P.; "Hydrotalcites as base catalysts. Kinetics of Claisen-Schmidt condensation, intramolecular condensation of acetonylacetone and synthesis of chalcone", *Applied Catalysis A: General* **164** (1997) 251-264.

Handa, H.; Fu, Y.; Baba, T.; Ono, Y.; "Characterization of strong solid bases by test reactions", *Catalysis Letters* **59** (1999) 195-200.

Hathaway, P. E.; Davis, M. E.; "Base catalysis by alkali-modified zeolites. Catalytic activity", *Journal of Catalysis*, **116** (1989) 263-278.

Hattori, H.; "Heterogeneous basic catalysis", *Chemical Reviews*, **95** (1995) 537-558.

Hattori, H.; "Solid base catalysts: generation of basic sites and application to organic synthesis", *Applied Catalysis A: General*, **222** (2001) 247-259.

Hofmann, H.; "How to characterize activity and selectivity of heterogeneous catalysts (a short introductory review)", *Applied Catalysis*, **15** (1985) 79-87.

Holgado, M.J.; Rives, V.; San Román, M.S.; "Characterization of Ni-Mg-Al mixed oxides and their catalytic activity in oxidative dehydrogenation of n-butane and propene", *Applied Catalysis A: General*, **214** (2001) 219-238.

Hou, X.; Kirkpatrick, R.J.; Yu, P.; Moore, D.; Kim, Y.; "NMR study of nitrate ion structure and dynamics in hydrotalcite-like compounds", *American Mineralogist* **85** (2000) 173-180.

Hunger, M.; Horvath, T.; Weitkamp, J.; "Conversion of propan-2-ol on zeolite LaNaY investigated by in situ MAS NMR spectroscopy under continuous-flow conditions", *Studies in Surface Science*, **105** (1997) 853-860.

Hussein, M.; Zainal, Z.; Chin Yen, M; "Microwave-assisted synthesis of Zn-Al layered double hydroxides sodium dodecyl sulfate nanocomposite", *Journal of Materials Science Letters*, **19** (2000) 879-883.

Iglesia, E.; Barton, D. G.; Biscardi, J. A.; Gines, M. J. L.; Soled, S. L.; "Bifunctional pathways in catalysis by solid acids and bases", *Catalysis Today*, **38** (1997) 339-360.

Iglesias, A.H.; Ferreira, O.P.; Gouveia, D.X.; Souza Filho, A.G.; de Paiva, J.A.C.; Mendes Filho, J.; Alves, O.L.; "Structural and thermal properties of Co-Cu-hydrotalcite-like compounds", *Journal of Solid State Chemistry* **178** (2005) 142-152.

Jayashree, R. S.; Vishnu Kamath, P.; "Layered double hydroxides of Ni with Cr and Mn as candidate electrode materials for alkaline secondary cells", *Journal of Power Sources*, **107** (2002) 120-124.

Jensen, M.A.; Parks, R.D.; Douglass, D.H.; Strongin, M.; Kammerer, O.F.; Crow, J.E.; "Enhanced superconductivity in layered metallic films", *Physical Review Letters* **21(18)** (1968) 1320-1323.



- Jitianu, M.; Bălăsoiu, M.; Marchidan, R.; Zaharescu, M.; Crisan, D.; Craiu, M.; "Thermal behaviour of hydrotalcite-like compounds: study of the resulting oxidic forms", *International Journal of Inorganic Materials*, **2** (2000) 287-300.
- Jyothi, T.M.; Raja, T.; Sreekumar, K.; Talawar, M.B.; Rao, B.S.; "Influence of acid-base properties of mixed oxides derived from hydrotalcite-like precursors in the transfer hydrogenation of propiophenone", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **157** (2000) 193-198.
- Jyothi, T. M.; Raja, T. M.; Talawar, B.; Rao, B. S.; "Selective o-methylation of catechol using dimethyl carbonate over calcined MgAl hydrotalcite", *Applied Catalysis A: General*, **211** (2001) 41-46.
- Kagunya, W.; Hassan, Z.; Jones, W.; "Catalytic properties of layered double hydroxides and their calcined derivatives", *Inorganic Chemistry*, **35** (1996) 5970-5974.
- Kagunya, W.; Dutta, P.K.; Lei, Z.; "Dynamics of water in hydrotalcite", *Physica B*, **234-236** (1997) 910-913.
- Kagunya, W.; Baddour-Hadjean, R.; Kooli, F.; Jones, W.; "Vibrational modes in layered double hydroxides and their calcined derivatives", *Chemical Physics*, **236** (1998) 225-234.
- Kanezaki, E.; "Effect of atomic ratio Mg/Al in layers of Mg and Al layered double hydroxide on thermal stability of hydrotalcite-like layered structure by means of in situ high temperature X-ray diffraction", *Materials Research Bulletin*, **33(5)** (1998) 773-778.
- Kanezaki, E.; "Thermal behavior of the hydrotalcite-like layered structure of Mg and Al- layered double hydroxides with interlayer carbonate by means of in situ powder HTXRD and DTA/TG", *Solid States Ionics*, **106** (1998) 279-284.
- KanKaspar, J.; Trovarelli, A.; Lenarda, M.; Graziani, M.; "A Meerwein-Ponndorf-Verley type reduction of  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketones to allylic alcohols catalyzed by MgO", *Tetrahedron Letters*, **30(20)** (1989) 2705-2706.
- Katsuki, T.; Sharpless, K.B.; *J. Am.Chem. Soc.* **102** (1980) 5974-5976.
- Kelkar, C.P.; Schutz, A.A.; "Ni-, Mg- and Co- containing hydrotalcite-like materials with a sheet-like morphology: synthesis and characterization", *Microporous Materials*, **10** (1997) 163-172.
- Kelkar, C.P.; Schutz, A.A.; "Efficient hydrotalcite-based catalyst for acetone condensation to  $\alpha$ -isophorone-scale up aspects and process development", *Applied Clay Science*, **13** (1998) 417-432.
- Khan, F.A., Dash, J.; Satapathy, R.; Upadhyay, S.; "Hydrotalcite catalysis in ionic liquid medium: a recyclable reaction system for heterogeneous Knoevenagel and nitroaldol condensation", *Tetrahedron letters* **45** (2004) 3055-3058.
- Klie, R.F.; Disko, M. M.; Browning, N. D.; "Atomic scale observations of the chemistry at the metal-oxide interface in heterogeneous catalysts", *Journal of Catalysis*, **205** (2002) 1-6.
- Kloprogge, J.T.; Frost, R.L.; "Infrared emission spectroscopic study of the thermal transformation of Mg-, Ni- and Co-hydrotalcite catalysts", *Applied Catalysis A: General*, **184** (1999) 61-71.
- Kloprogge, J.T.; Hickey, L. ; Frost, R.L.; "Heating stage Raman and infrared emission spectroscopic study of the dehydroxylation of synthetic Mg hydrotalcite", *Applied Clay Science*, **18** (2001) 37-49.
- Kovanda, F.; Jirátova, K.; Rymes, J.; Kolousek, D.; "Characterization of activated Cu/Mg/Al hydrotalcite and their catalytic activity in toluene combustion", *Applied Clay Science*, **18** (2001) 71-80.
- Kovanda, F.; Grygar, T.; Dornicak V.; "Thermal behaviour of Ni-Mn layered double hydroxide and characterization of formed oxides", *Solid State Sciences* **5** (2003) 1019-1026.
- Kulkarni, D.; Wachs, I.E.; "Isopropanol oxidation by pure metal oxide catalysts: number of active surface sites and turnover frequencies", *Applied Catalysis A: General* **237** (2002) 121-137.
- Kung, H. H.; Ko, E. I.; "Preparation of oxide catalysts and catalysts supports- a review of recent advances", *Chemical Engineering Journal*, **64** (1996) 203-214.
- Labajos, F.M., Rives, V., Ulbarri, M.A., "Effect of hydrothermal and thermal treatments on the physico-chemical properties of Mg-Al hydrotalcite-like materials", *J. Mat. Sci.*, **27** (1992) 1546-1552

Labajos, F.M.; Sánchez-Montero, M.J.; Holgado, M.J.; Rives, V.; "Thermal evolution of V(III)-containing layered double hydroxides", *Thermochimica Acta*, **370** (2001) 99-104.

Lauron-Pernot, H.; Luck, F.; Popa, J.M.; "Methylbutynol: a new and simple diagnostic tool for acidic and basic sites of solids", *Appl. Catal.* **78** (1991) 213 -225.

Lazaridis, N.K.; Matis, K.A.; Webb, M.; "Flotation of metal-loaded clay anion exchangers. Part I: the case of chromates", *Chemosphere*, **42** (2001) 373-378.

Leroux, F.; Taviot-Ghého, C.; Besse, J.P.; "Effect of layer charge modification for Co-Al layered double hydroxides: study by X-ray absorption spectroscopy", *Solid State Sciences*, **3** (2001) 81-92.

Li, F.; Zhang, L.; Evans, D.G.; Duan, X.; "Structure and surface chemistry of manganese-doped copper based mixed metal oxides derived from layered double hydroxides", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **244** (2004) 169-177.

Li, J.; Ikegami, T.; Lee, J.; Mori, T.; Yajima, Y.; "Synthesis of Mg-Al spinel powder via precipitation using ammonium bicarbonate as the precipitant", *Journal of the European Ceramic Society*, **21** (2001) 139-148.

López, J.; Sánchez Valente, J.; Clacens, J.M.; Figueras, F.; "Hydrogen transfer reduction of 4-tert-butylcyclohexanone and aldol condensation of benzaldehyde with acetophenone on basic solids", *J. Catal.* **208** (2002) 30-37.

Lwin, Y.; Ambar Yarmo, M.; Yaakob, Z.; Bakar Mohamad, A.; Ramli Wan Daud, W.; "Synthesis and characterization of Cu-Al layered double hydroxides", *Materials Research Bulletin*, **36** (2001) 193-198.  
M. Ziolek, *Catálisis Today* **90** (2004) 141-150.

Malet, P.; Odriozola, J.A.; Labajos, F.M.; Rives, V.; Ulibarri, M.A.; "XAS study of transition metal ions in hydrotalcite-like compounds", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **97** (1995) 16-19.

Manasse, E.; *Atti Soc. Toscana Sc. Nat., Proc. Verb.*, **24** (1915) 92.

Martens, L.R.; Grobet, P.J.; Vermeiren, W.J.M.; Jacobs, P.A.; *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **26** (1986) 935

Martín, C.; Martín, I.; Rives, V.; Grzybowska, B.; Gressel, K.; "A FTIR spectroscopy study of isopropanol reactivity on alkali-metal-doped MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts", *Spectrochimica Acta Part A*, **52** (1996) 733-740.

Martin, D.; Duprez, D.; "Evaluation of the acid-base surface properties of several oxides and supported metal catalysts by means of model reactions", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **118** (1997) 113-128.

McKenzie, A. L.; Fishel, C. T.; Davis, R. J.; "Investigation of the surface structure and basic properties of calcined hydrotalcite", *Journal of Catalysis*, **138** (1992) 547-561.

McKenzie, A.L.; *J. Mater. Chem.* **3** (1993) 1263.

Mitchell, P.C.H.; Wass, S.A.; "Propane dehydrogenation over molybdenum hydrotalcite catalysts", *Applied Catalysis A: General*, **225** (2002) 135-165.

Miyata, S.; "Physico-chemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to composition", *Clays and clay mineral* **28** (1980) 50-56

Miyata, S.; "Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds", *Clays Clay Miner.* **31** (1983) 305-311.

Monsef-Mirzai, P.; Kavanagh, D.M.; Bodman, S.; Lange, S.; McWhinnie, W.R.; "Microwave enhanced ion exchange of cationic and anionic clays", *Journal of Microwave power and electromagnetic energy*, **34** (1999) 216-220.

Moroz, T.; Razvorotneva, L.; Grigorieva, T.; Mazurov, M.; Arkhipenko, D.; Prugov, V.; "Formation of spinel from hydrotalcite-like minerals and destruction of chromite implanted by inorganic salts", *Applied Clay Science*, **18** (2001) 29-36.

Morrison, S.R.; "The Chemical Physics of Surfaces", Plenum Press, New York, 1990

Mortier, W. J.; "Zeolite electronegativity related to physicochemical properties"; *J. Catal.*, **55** (1978) 138-145.

- Moulijn, J.A.; van Diepen, A.E.; Kapteijn, F.; "Catalyst deactivation: is it predictable? What to do?", *Applied Catalysis A: General* **212** (2001) 3-16.
- Müller-Tamm, H.; Frielingsdorf, H.; Schweier, G.; Reuter, L.; German Pat. 2, 163, 852 1971 to BASF AG.
- Noyce, D.S.; Prior, W.A., *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 1397-1401
- Okada, K.; Kaneda, A.; Kameshima, Y.; Yasumori, A.; "Acidic and basic gas adsorption properties in composites of layered double hydroxide / aluminosilicate xerogels", *Materials Research Bulletin*, **37** (2002) 209-219.
- Olanrewaju, J.; Newalkar, B.L.; Mancino, C.; Komarneni, S.; "Simplified synthesis of nitrate form of layered double hydroxide", *Solid States Ionics*, **45** (2000) 307-310.
- Olsbye, U.; Akporiaye, D.; Rytter, E.; Ronnekleiv, M.; Tangstad, E.; "On the stability of mixed  $M^{2+}/M^{3+}$  oxides", *Applied Catalysis A: General*, **224** (2002) 39-49.
- Ono, Y.; Baba, T.; "Selective reactions over solid base catalysts", *Catalysis Today*, **38** (1997) 321-337.
- Ono, Y.; Baba, T.; Yu, Y.; Handa, H.; "Characterization of strong solid bases by test reactions", *Catalysis Letters* **59** (1999) 195-200
- Ono, Y.; "Solid base catalysts for the synthesis of fine chemicals", *Journal of Catalysis* **216** (2003) 406-415.
- Ouquour, A.; Coudurier, G.; Védrine, J.C.; "Acid-base properties of metallic oxide catalysts studied by conversion of propan-2-ol", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89** (16) (1993) 3151-3155.
- Padmasri, A.H.; Venugopal, A.; Durga Kumari, V.; Rama Rao, K.S.; Kanta Rao, P.; "Calcined Mg-Al, Mg-Cr and Zn-Al hydrotalcite catalysts for tert-butylation of phenol with iso-butanol-a comparative study", *Journal of Molecular Structure*, **188** (2002) 255-265.
- Padmasri, A.H.; Venugopal, A.; Krishnamurthy, J.; Rama Rao, K.S.; Kanta Rao, P.; "Novel calcined Mg-Cr hydrotalcite supported Pd catalysts for the hydrogenolysis of  $CCl_2F_2$ ", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **181** (2002) 73-80.
- Payne, G. B.; Williams, P. H.; "Reactions of hydrogen peroxide.VI.Alkaline epoxidation of acrylonitrile", *J. Org. Chem.*, **26** (1961) 651-659.
- Payne, G.B.; *Tetrahedron* **18** (1962) 763-765
- Pérez-Ramírez, J.; Mul, G.; Kapteijn, F.; Moulijn, J.A.; "Comments on Infrared emission spectroscopic studies of the thermal transformation of Mg-, Ni- and Co- HT catalysts", *Applied Catalysis A: General*, **204** (2000) 265-267.
- Pillai, U.R.; Sahle-Demesie, E.; "Sn-exchanged hydrotalcites as catalysts for clean and selective Baeyer-Villiger oxidation of ketones using hydrogen peroxide", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **191**(1-2) (2003) 93-100
- Pines, H; Veseley, J.A.; Ipatieff, V.N.; "Studies in the terpene series. XXIV. Sodium catalyzed double bonds migration and dehydrogenation of d-limonene, 1- $\alpha$ -phellandrene and 2,4 (8)- and 3,8 (9)-p-methadiene" *J. Am. Chem. Soc.*, **77** (1955) 6314.
- Pinnavaia, T.J.; Chibwe, M.; Constantino, V. R. L.; Yung, S. K.; "Organic chemical conversions catalyzed by intercalated LDHs", *Applied Clay Science* **10** (1995) 117-129.
- Porta, P.; Morpurgo, S.; "Cu / Zn / Co /Al / Cr- containing hydrotalcite-type anionic clays", *Applied Clay Science*, **10** (1995) 31-44.
- Portier, J.; Poizot, P.; Tarascon, J.-M.; Campet, G.; Subramanian, M.A.; "Acid-base behavior os oxides and their electronic structure", *Solid State Sciences* **5** (2003) 695-699.
- Prihod'ko R., Sychev, M.; Kolomitsyn, I.; Stobbelaar, P.J.; Hensen, E.J.M.; van Santen, R.A.; "Layered double hydroxides as catalysts for aromatic nitrile hydrolysis". *Microporous and Mesoporous Materials* **56** (2002) 241-255.

Prinetto, F.; Ghiotti, G.; Graffin, P.; Tichit, D.; "Synthesis and characterization of sol-gel Mg/Al and Ni/Al layered double hydroxide and comparison with co-precipitated samples", *Microporous and Mesoporous Materials*, **39** (2000) 229-247.

Prinetto, F.; Ghiotti, G.; "Investigation of acid-base properties of catalysts obtained from layered double hydroxides", *Journal of Physical Chemistry, B* **104** (2000) 11117-11126.

Prinetto, F.; Tichit, D.; Teissier, R.; Coq, B.; "Mg- and Ni- containing layered double hydroxide as soda substitutes in the aldol condensation of acetone", *Catalysis Today*, **55** (2000) 103-116.

Przystajko, W.; Fiedorow, R.; Dalla Lana, I.G.; "Base properties of zeolite catalysts", *Zeolites*, **7** (1987) 477-480.

Radhakrishnan, R.; Oyama, S. T.; "Reactant-probe method for estimating active site number in catalysts", *Journal of Catalysis*, **204** (2001) 516-519.

Rao, K.K.; Gravelle, M.; Sanchez-Valente, J.; Figueras, F.; "Activation of Mg-Al hydrotalcite catalysts for aldol condensation reactions", *J. Catalysis* **173** (1998) 115-121.

Rao, K.; Figueras, F.; "The first example of Michael addition catalysed by modified Mg-Al hydrotalcites" *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **146** (1-20) (1999) 279-284

Reichle, W.T.; "Catalytic reactions by thermally activated, synthetic, anionic clay minerals", *Journal of Catalysis*, **94** (1985) 547-557.

Reichle, W.T.; "Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite)", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **22** (1986) 135-141.

Rey, F.; Fornés, V.; "Thermal decomposition of hydrotalcites: An infrared and NMR spectroscopic study", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88** (15) (1992) 2233-2238.

Reyes, I.; "Las arcillas: barro, creación, vida y arte", *Contactos*, **36** (2000) 24-32.

Rives, V.; Ulibarri, M.A.; Montero, A.; "Application of temperature-programmed reduction to the characterization of anionic clays", *Applied Clay Science*, **10** (1995) 83-93.

Rives, V.; Labajos, F.M.; Trujillano, R.; Romeo, E.; Royo, C.; Monzón, A.; "Acetylene hydrogenation on Ni-Al-Cr oxide catalysts: the role of added Zn", *Applied Clay Science* **13** (1998) 363-379.

Rives, V.; "Characterisation by thermal techniques", *Catalysis Today*, **56** (2000) 357-359.

Rives, V.; "Characterisation of layered double hydroxides and their decomposition products", *Materials Chemistry and Physics*, **75** (2002) 19.

Roelofs, J. C. A. A.; Van Bokhoven, J. A. ; De Jong, K. P.; Koningsberger, D. C.; "Unique structural properties of the Mg-Al hydrotalcite solid base catalysts: an in situ study using Mg and Al K-edge XAFS during calcination and rehydration", *Chem. Eur. J.* **7**(6) (2001) 1258-1265.

Rosés, M.; Ràfols, C.; Bosch, E.; "Autoprotolysis in aqueous organic solvent mixtures", *Anal. Chem.* **65** (1993) 2294-2299.

Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.S.W.; "Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications", Academic Press S.Diego, 1999.

de Roy, A.; Forano, C.; El Malki, K. Besse, J.-P.; "Expanded clays and other microporous solids", editado por M.L. Ocelli y H.E. Robson *Synthesis of macroporous materials*, New York, II, cap. 7 (1992) 108-169

Sanchez-Valente, J.; Figueras, F.; Gravelle, M.; Kumbhar, P.; López, J.; Besse, J.P.; "Basic properties of the mixed oxides obtained by thermal decomposition of hydrotalcites containing different metallic compositions", *Journal of Catalysis*, **189** (2000) 370-381.

Scheckel, K.G.; Scheinost, A.C.; Ford, R.G.; Sparks, D.L.; "Stability of layered Ni hydroxide surface precipitates - A dissolution kinetics study", *Geochimica and Cosmochimica Acta*, **64**(16) (2000) 2727-2735.

Scheinost, A.C.; Sparks, D.L.; "Formation of layered single- and double- metal hydroxide precipitates at the mineral/water interface: a multiple- scattering XAFS analysis", *Journal of Colloid and Interface Science*, **223** (2000) 167-178.

- Schmidt, F.; "New catalyst preparation technologies - observed from an industrial viewpoint", *Applied Catalysis A: General* **221** (2001) 15-21.
- Segal, S.R.; Anderson, K.B.; Carrado, K.A.; Marshall, C.L.; "Low temperature steam reforming of methanol over layered double hydroxide-derived catalysts", *Applied Catalysis A: General*, **231** (2002) 215-226.
- Sels, B.F.; Vos, D.E.; Jacobs, P.A.; "Hydrotalcite-like anionic clays in catalytic organic reactions", *Catal. Rev.-Sci.Eng.*, **43** (4) (2001) 443-488.
- Sharpless, K.B.; *Chemtech* **15** (1985) 692-700
- Sheldon, R.A.; *Chem. Ind.* (1992) 903-906.
- Sheldon, R.A.; Downing, R.S.; "Heterogeneous catalytic transformations for environmentally friendly production", *Applied Catalysis A: General*, **189** (1999) 163-183.
- Sheldon, R.A.; "Atom utilisation, *E* factors and the catalytic solution", *C. R. Acad. Sci. Paris, Série IIc, Chimie, Chemistry* **3** (2000) 541-551
- Sheldon, R.A.; Arends, I.W.C.E.; Dijkstra, A.; "New developments in catalytic alcohol oxidations for fine chemical synthesis", *Catalysis Today* **57** (2000) 157-166.
- Shen, J.; Kobe, J.M.; Dumesic, J.A.; "Synthesis and Surface Acid/Base Properties of Magnesium-Aluminum Mixed Oxides Obtained from Hydrotalcites", *Langmuir* **10** (1994) 3902-3908.
- Shlögl, R.; "Theory in heterogeneous catalysis", *CAITECH* **5** (3) (2001)
- Simon, L.; Francois, M.; Refait, P.; Renaudin, G.; Lelaurain, M.; Génin, J.-M.R. Structure of the Fe(II-III) layered double hydroxysulphate green rust two from Rietveld analysis, *Solid State Sciences*, **5** (2003) 337-334.
- Smith, W.; *J.Chem. Ed.* **64** (6) (1987) 480.
- Stanimirova, Ts.; Vergilov, I.; Kirov, G.; Petrova, N.; "Thermal decomposition products of hydrotalcite-like compounds: low temperature metaphases", *Journal of Materials Science Letters*, **34** (1999) 4153-4161.
- Stanimirova, Ts.; Kirov, G.; Dinolova, E.; "Mechanism of hydrotalcite regeneration, *J. Mater. Sci. Lett.*, **20** (2001) 435-455.
- Suzukamo, G, Fukao, M., Minobe M. , *Chem. Lett.*, (1987) 585
- Sychev, M.; Prihod'ko, R.; Erdmann, K.; Mangel, A.; Van Santen, R.A.; "Hydrotalcites: relation between structure features basicity and activity in the Wittig reaction", *Applied Clay Science*, **18** (2001) 103-110.
- Take, J.-I.; Kikuchi, N.; Yoneda, Y.; "Base-strength distribution studies of solid-base surfaces", *Journal of Catalysis* **21** (1971)164-170.
- Thomas, J.M.; Raja, R.; Sankar, G.; Bell, R.G.; Lewis, D.W. "Bening by design. New catalysts for an environmentally conscious age", *Pure Appl. Chem.*, **73** (7) (2001) 1087-1101.
- Thompson, H.A.; Parks, G.A.; Brown, G.E.; "Dynamic interactions of dissolution, surface adsorption, and precipitation in an aging cobalt (II)-clay-water system", *Geochimica and Cosmochimica Acta*, **63**(11/12) (1999) 1767-1779.
- Tichit, A.; Medina, F.; Coq, B.; Dutartre, R.; "Activation under oxidizing and reducing atmospheres of Ni-containing layered double hydroxides", *Applied Catalysis A: General*, **159** (1997) 241-258.
- Tichit, D.; Bennani, M.N.; Figueras, F.; Ruiz, J.R.; "Decomposition processes and characterization of the surface basicity of Cl<sup>-</sup> and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>", *Langmuir* **14** (1998) 2086-2091.
- Trujillano, R.; Holgado, M.J.; Rives, V.; "Alternative synthetic routes for NiAl layered double hydroxides with alkyl and alkylbenzene sulfonates", *Studies in Surface Science*, **142** (2002) 1387-1394.
- Tu, M.; Shen, J.; Chen, Y.; "Preparation, characterization and microcalorimetric studies of nickel-iron hydrotalcite and their decompositions", *Thermochimica Acta*, **302** (1997) 117-124.

- Ueno, S.; Ebitani, K.; Ookubo, A.; Kaneda, K.; "The active sites in the heterogeneous Baeyer-Villiger oxidation of cyclopentanone by hydrotalcite catalysts", *Applied Surface Science*, **121/122** (1997) 366-371.
- Ungváry, F.; "Application of transition metals in hydroformylation. Annual survey covering the year 1999", *Coordination Chemistry Reviews*, **213** (2001) 1-50.
- Vaccari, A.; "Clays and catalysis: a promising future", *Applied Clay Science*, **14** (1999) 161-198.
- Vaccari, A.; "Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays", *Catalysis Today*, **41** (1998) 53-71.
- V. Vacque, J. *Mol. Struct.* **384** (1996) 165.
- Van Bokhoven, J.A.; Roelofs, J.C.A.A.; De Jong, K.P.; Koningsberger, D.C.; "Unique structural properties of the MgAl hydrotalcite solid base catalysts: an in situ study using Mg and Al K-edge XAFS during calcination and rehydration", *Chem. Eur. J.*, **7**(6) (2001) 1258-1265.
- van Santen R.A., Kuipers H.P.C.E., *Adv. Catal.*, **35** (1987) 265.
- Vaughan, D.E.W., Lussier, R.J. Magee, J.S., U.S. Patent 4, 271, 043, (1981)
- Velu, S.; Suzuki, K.; Osaki, T.; Ohashi, F.; Tomura, S.; "Synthesis of new Sn incorporated layered double hydroxide and their evolution to mixed oxides", *Materials Research Bulletin*, **34**(10/11) (1999) 1707-1717.
- Velu, S.; Suzuki, K.; Okazaki, M.; Osaki, T.; Tomura, S.; Osashi, F.; / *Chem. Mater.*, **11** (1999) 2163.
- Villa, A. L.; Sels, B. F.; Vos, D. E. de; Jacobs, P. A.; "A heterogeneous tungsten catalysts for epoxidation of terpenes and tungsten - catalyzed synthesis of acid-sensitive terpene epoxides"; *J. Org. Chem.*, **64** (1999) 7267-7270.
- Viney, H.; Noller, H.; Ebel, M.; Schwarz, K.; "X-ray photoelectron spectroscopy and heterogeneous catalysis with elimination reactions as an example", *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* (1977).734-746.
- Von Holleben, M. L. A.; "Experimental and theoretical study on the reactivity of the R-CN/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system in the epoxidation of unfunctionalized olefins", *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **12** (2001) 1.
- Warawdekar, M. G.; Rajadhyaksha, R.A.; "Aromatic nucleophilic substitution on zeolites", *Zeolites*, **7** (1987) 574-582.
- Weitkamp, J.; "Zeolites and catalysis", *Solid States Ionics*, **131** (2000) 175-188.
- Xu, Z.P.; Zeng, H.C.; "A new approach for design and synthesis of Co(II) and Co(III) hydroxide materials", *International Journal of Inorganic Materials*, **2** (2000) 187-196.
- Yamaguchi, K.; Ebitani, K.; Kaneda, K.; "Hydrotalcite-catalyzed epoxidation of olefins using hydrogen peroxide and amide compounds", *J. Org. Chem.*, **64** (1999) 2966-2968.
- Yamaguchi, K.; Mori, K.; Mizugaki, T.; Ebitani, K.; Kaneda, K.; "Epoxidation of  $\alpha,\beta$ - unsaturated ketones using hydrogen peroxide in the presence of basic hydrotalcite catalysts, *J. Org. Chem.*, **65** (2000) 6897-6903.
- Yamin, L.J., Gasull, E.I., Blanco, S.E., Ferretti, F.H., "Synthesis and structure of 4-X-chalcones", *Journal of molecular structure (TheoChem)* **428** (1998) 167-174
- Yang, W.; Kim, Y.; Liu, P.K.T.; Sahimi, M.; Tsotsis, T.T.; "A study by in situ techniques of the thermal evolution of the structure of a Mg-Al-CO<sub>3</sub> layered double hydroxide, *Chemical Engineering Science*, **57** (2002) 2945-2953.
- Yashima, T.; Suzuki, H.; Hara, N.; "Decomposition of 2-propanol over alkali cation exchanged zeolites", *Journal of Catalysis*, **33** (1974) 486-492.
- Zapata, B. ; Bosch, P.; Fetter, G.; Valenzuela, M.A.; Navarrete, J. Lara, V.H.; "Co(II)-Co(III) hydrotalcite-like compounds", *International Journal of Inorganic Materials*, **3** (2001) 23-29.